

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Analítica



TESIS DOCTORAL

**Aplicación de la espectrometría de plasma (ICP) al análisis
de plomos puros**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Teresa Dorado López

Madrid, 2015

María Teresa Dorado López

TP
1922
026



x-53-043951-3

APLICACION DE LA ESPECTROMETRIA DE PLASMA (ICP) AL ANALISIS
DE PLOMOS PUROS

Departamento de Química Analítica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1982



BIBLIOTECA

© María Teresa Dorado López
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-36664-1981

MEMORIA QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
EN CIENCIAS QUIMICAS PRESENTA :

M^º TERESA DORADO LOPEZ

APLICACION DE LA ESPECTROMETRIA DE PLASMA (ICP)
AL ANALISIS DE PLOMOS PUROS

DIRECTOR : AURORA GOMEZ COEDO
Dr. EN CIENCIAS QUIMICAS, INVESTIGADOR CIENTIFICO DEL C.S.I.C.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA

1981

Deseo hacer constar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Dña. Aurora Gómez Coedo, Investigador Científico del CENIM, por el gran interés e incondicional ayuda que en todo momento me ha prestado como director de esta Memoria.

Igualmente quiero expresar mi gratitud al Profesor D. Rafael Gallego, Catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense de Madrid, por la supervisión e interés con que ha seguido del desarrollo del trabajo.

Así mismo quiero agradecer las valiosas sugerencias aportadas por el Dr. D. Joaquín Hernández, Profesor Agregado de la Cátedra de Metalurgia de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense de Madrid, y las facilidades dadas por el Dr. D. Ramón Suárez Acosta, Jefe de Unidad Estructural de Investigación del CENIM.

Finalmente, mi gratitud al personal del CENIM, haciendo especial mención a los compañeros del laboratorio de Análisis Químico, y a la firma Jobin Yvon por la colaboración instrumental prestada.

II

INDICE

	<u>Págs</u>
RESUMEN	1

PARTE I

1 - INTRODUCCION	4
2 - CONSIDERACIONES PREVIAS	9
2.1 - Control de plomos puros	9
2.2 - Control de nuevas aleaciones para acumuladores	11
2.3 - Situación de las especificaciones normalizadas para plomos..	13
2.4 - Controles tomados en consideración	14
2.5 - Justificación del estudio	14

PARTE II

3 - ESPECTROMETRIA DE EMISION CON FUENTE DE PLASMA GENERADO POR INDUC- CION (ICP)	18
3.1 - Generalidades	18
3.2 - Principio	20
3.3 - Propiedades físicas del plasma inducido por alta frecuencia.	26
3.4 - Nebulización y excitación de las muestras	28
3.5 - Posición de esta técnica frente a otras técnicas espectros- cópicas	36
4 - EQUIPO UTILIZADO	37
4.1 - Generador de R.F.	37
4.2 - Unidad de acoplamiento automático	39
4.3 - Compartimento del "Plasma" y unidad de regulación de flujos.	39
4.4 - Monocromador	41

III

	<u>Págs</u>
4.5 - Consola de medida	42
4.6 - Condiciones generales de trabajo	42

PARTE III

5 - PARTE EXPERIMENTAL	44
5.1 - Puesta en solución de la muestra	46
5.2 - Arsénico	47
5.2.1 - Selección de líneas analíticas	47
5.2.2 - Estudio de interferencias	49
5.2.3 - Límites de detección	52
5.2.4 - Calibración e intervalos de trabajo	53
5.3 - Antimonio	54
5.3.1 - Selección de líneas analíticas	54
5.3.2 - Estudio de interferencias	56
5.3.3 - Límites de detección	60
5.3.4 - Calibración e intervalos de trabajo	61
5.4 - Estaño	62
5.4.1 - Selección de líneas analíticas	62
5.4.2 - Estudio de interferencias	64
5.4.3 - Límites de detección	68
5.4.4 - Calibración e intervalos de trabajo	68
5.5 - Bismuto	69
5.5.1 - Selección de líneas analíticas	69
5.5.2 - Estudio de interferencias	71
5.5.3 - Límites de detección	76
5.5.4 - Calibración e intervalos de trabajo	76

IV

	<u>Págs</u>
5.6 - Selenio	77
5.6.1 - Selección de líneas analíticas	77
5.6.2 - Estudio de interferencias	79
5.6.3 - Límites de detección	82
5.6.4 - Calibración e intervalos de trabajo	82
5.7 - Teluro	83
5.7.1 - Selección de líneas analíticas	83
5.7.2 - Estudio de interferencias	85
5.7.3 - Límites de detección	88
5.7.4 - Calibración e intervalos de trabajo	88
5.8 - Talio -	89
5.8.1 - Selección de líneas analíticas	89
5.8.2 - Estudio de interferencias	91
5.8.3 - Límites de detección	94
5.8.4 - Calibración e intervalos de trabajo	94
5.9 - Plata	95
5.9.1 - Selección de líneas analíticas	95
5.9.2 - Estudio de interferencias	97
5.9.3 - Límites de detección	100
5.9.4 - Calibración e intervalos de trabajo	100
5.10 - Cobre	101
5.10.1- Selección de líneas analíticas	101
5.10.2- Estudio de interferencias	105
5.10.3- Límites de detección	108
5.10.4- Calibración e intervalos de trabajo	108
5.11 - Hierro	109
5.11.1- Selección de líneas analíticas	109
5.11.2- Estudio de interferencias	111

V

	<u>Págs</u>
5.11.3 - Límites de detección	114
5.11.4 - Calibración e intervalos de trabajo	114
5.12 - Zinc	115
5.12.1 - Selección de líneas analíticas	115
5.12.2 - Estudio de interferencias	117
5.12.3 - Límites de detección	120
5.12.4 - Calibración e intervalos de trabajo	120

PARTE IV

6 - ESQUEMA GENERAL DEL PROCEDIMIENTO	122
7 - MUESTRAS DE CONTRASTE Y DESVIACIONES TÍPICAS RELATIVAS	124
8 - DISCUSION GENERAL Y CONCLUSIONES FINALES	126
APENDICE I	130
9 - Separación del As, Sb, Sn, Se y Te por arrastre con MnO ₂	131
10 - Separación de Bi y Ag en forma de dietilditiocarbamato, con tetracloruro de carbono	135
11 - Separación del Tl mediante cristalización del plomo base en forma de nitrato de plomo	139
12 - Separación del Fe, Cu y Zn por precipitación del plomo base en forma de sulfato	142
APENDICE II	147
13 - Esquemas comparativos de los métodos considerados para cada elemento.....	147
BIBLIOGRAFIA	157

R E S U M E N

En el caso de los plomos, así como en el resto de los metales, las exigencias sobre la calidad y las especificaciones de los materiales manufacturados son cada vez más estrictas, y los elementos a controlar aumentan de continuo, en base a las nuevas investigaciones efectuadas en la metalurgia de los mismos.

Los métodos analíticos existentes para controlar la calidad de los materiales de plomo son numerosos, pero presentan serias limitaciones cuando se trata de aplicarlos a los plomos puros.

En esta memoria se describen los estudios realizados al objeto de lograr la puesta a punto de unos métodos analíticos, mediante la técnica de espectrometría de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo, para el análisis de plomos puros.

Las dificultades propias de los métodos existentes se puede resumir como sigue:

- a) Necesidad de emplear muestras patrón, difícilmente disponibles, para la calibración de los equipos, en el caso de las técnicas habituales de vía sólida.
- b) Sensibilidad insuficiente para elementos tales como: As, Sn, Sb, Se y Te, en el caso de su análisis por la técnica de absorción atómica.
- c) Metodología muy elaborada y condiciones operatorias muy estrictas en el caso de la técnica espectrofotocolorimétrica.

Los métodos desarrollados solventan las dificultades anteriores, proporcionando:

- 1º) Facilidad en la preparación de los términos de referencia, consiguiéndose una rápida y efectiva calibración del instrumental.
- 2º) Gran sensibilidad para todo el conjunto de elementos considerados.
- 3º) Metodología simple, dado que las interferencias interelementales se evitan en base a la correcta selección de las líneas analíticas.

La memoria está compuesta de cuatro partes, a saber:

La primera sirve de introducción y aporta una serie de consideraciones previas que ofrecen una panorámica de la situación actual, justificando que se haya abordado este estudio analítico.

La segunda comprende unas ideas básicas sobre la moderna técnica de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) y una descripción del equipo utilizado y de las condiciones de trabajo.

La tercera describe la puesta en solución de las muestras, y detalla el comportamiento espectral de cada elemento.

La cuarta y última parte, ofrece un esquema general del procedimiento desarrollado y recoge las conclusiones finales.

Finalmente, los apéndices I y II resumen los estudios y ensayos suplementarios realizados.

P A R T E I

1 - INTRODUCCION

Debido al gran auge adquirido en la actualidad por las nuevas aplicaciones del plomo, así como las estrictas exigencias en la calidad y en sus especificaciones, es por lo que se ha hecho necesario resolver de una manera rápida y precisa el control de sus impurezas.

En esta memoria se describe únicamente el control analítico de las mismas, pero existen además otros tipos de controles, tales como: ensayos mecánicos, ensayos eléctricos, micrografías y ensayos de corrosión. Todo ello representa un campo de estudio sobre el que parece no existir una confrontación de experiencias entre los expertos (ni tampoco se dispone de normas o especificaciones a nivel internacional).

Podemos decir que el análisis químico es el medio de control más desarrollado en el campo de los plomos.

Por ser el plomo un metal conocido desde hace varios milenios, ya desde la antigüedad se han desarrollado procesos conducentes a su elaboración metalúrgica. Se trataba de operaciones simples en un principio, donde la tecnología era muy fácil de realizar, ya que se aplicaba a baja temperatura. Esto resulta particularmente cierto para la purificación del plomo bruto, donde las diferentes fases se suceden en general entre los 320 y 500° C.

Es un hecho significativo que operaciones del tipo: oxidaciones selectivas, cristalización y decantación de compuestos intermetálicos definidos, cristalizaciones fraccionadas, etc., hayan permitido, desde la antigüedad, obtener plomos de una pureza excelente, tanto en relación a lo que nuestra tecnología contemporánea sabe realizar, como respecto a la pureza que se podía obtener en aquella época para otros metales no preciosos (hierro, bronce, cobre, etc.).

Se han encontrado lingotes de plomo de la época romana, donde el contenido de elementos tales como: plata, arsénico, cobre, antimonio, estaño y zinc, están comprendidos entre 0,1 y 3 ppm, los cuales podrían rivalizar con nuestras mejores producciones industriales.

Existen diversos ensayos visuales para controlar la pureza del plomo metal. Esto se explica fácilmente por las características de solubilidad o de oxidabilidad de numerosas impurezas con relación a dichas características en el plomo.

En la actualidad, procedimientos industriales de elaboración permiten obtener diversas calidades del metal, respondiendo a las necesidades más variadas.

De forma general estos nuevos procedimientos conducen a nuevos controles que exigen la puesta a punto de métodos para determinar con ellos contenidos muy pequeños de la impureza (entre 1 y 10 ppm, normalmente).

A título informativo, diremos que la antigua norma francesa NF A 55-105 define unas calidades de plomo con una pureza escalonada entre 99,985 y 99,5 por ciento. Hoy día, la mayor parte de la producción francesa está constituida por plomo extra-refinado del 99,985 por ciento de riqueza, conteniendo un máximo de 150 ppm de impurezas y correspondiendo 100 ppm a otras impurezas que no sean bismuto.

Las especificaciones ASTM (1) para lingotes de plomo obtenidos a partir de minerales o de otros materiales por procesos de reducción y de refinado, cubren los siguientes tipos de plomos:

- a) Plomo corroido (es un plomo que ha sido refinado a un alto grado de pureza. Mínimo: 99,94% de Pb).
- b) Plomo químico (es un plomo con un contenido en Ag comprendido entre 20 y 200 ppm. Mínimo: 99,90% de Pb).

c) Plomo ácido al cobre (es un plomo refinado al Cu, con contenidos de este metal comprendidos entre 400 y 800 ppm. Mínimo: 99,90% de Pb).

d) Plomo desilverizado (es un plomo con un contenido en Ag comprendido entre 20 y 25 ppm. Mínimo: 99,85% de Pb).

Las normas inglesas (2) marcan para los lingotes de plomo que se van a emplear para absorber radiaciones, una riqueza en plomo no inferior al 99,99%, con un máximo de impurezas de 100 ppm.

Las normas italianas (3) muestran unas calidades de plomo que van del 99,85 al 99,99% de riqueza, oscilando el máximo de impurezas admisible entre 100 y 1500 ppm.

Las normas alemanas (4) presentan unas calidades de plomo refinado que van del 99,985 al 99,99%, variando el máximo de sus impurezas entre las 100 y 1000 ppm.

Las normas españolas (5) definen las calidades de plomo desde 99,93 a 99,99%, con un máximo de impurezas que va de 100 a 700 ppm.

Para verificar estas impurezas, se han desarrollado, sobre todo en los últimos 30 años, los controles analíticos sobre los plomos, tanto de primera, como de segunda fusión.

Este movimiento, que empezó entre los primeros productores, se ha extendido a los recuperadores de metales usados y a los utilizadores, quienes comprenden ahora mejor la necesidad de controlar perfectamente la calidad de los plomos para que respondan a las aplicaciones encomendadas.

En este terreno, el Comité Europeo para el Desarrollo del Plomo, creó, en el año 1968, el Subcomité Analítico, que en un principio quedó integrado por representantes de 9 países europeos: Alemania, Inglaterra, Bélgica, Dinamarca, España, Francia, Holanda, Italia y Suiza. Más tarde Austria se ha integrado al grupo.

El fin perseguido por este Subcomité, cuya participación por parte de España la ha ostentado el CENIM (realizándose en sus laboratorios los ensayos y estudios necesarios), era organizar una red de información analítica entre los laboratorios europeos interesados en el análisis de plomos. Los estudios debían centrarse, tanto sobre los métodos de control de fabricación, como en los métodos de carácter comercial, pudiendo estos últimos culminar en métodos normalizados. Hay que señalar que a nivel internacional no existe ninguna actividad de normalización en este campo. Esto explica por qué este Subcomité está trabajando para recopilar todos los métodos normalizables y controlar su validez, más no trata de seleccionar un método privilegiado, considerado como el más seguro, simple y preciso, sino que busca mas bien el conseguir un conjunto de métodos que puedan diferenciarse en:

- Su dominio de aplicación
- Su rapidez
- Su precisión
- Su facilidad de ejecución
- La técnica analítica utilizada

El Subcomité espera, mediante su trabajo, promover la utilización del plomo y sus aleaciones, en las calidades más adecuadas en cada caso, ya que el empleo de plomos de baja calidad va en perjuicio del desarrollo de este material. Además, la puesta a punto de métodos para la determinación de ciertas microtrazas, puede hacer extensivo el empleo del plomo en aplicaciones tales como: circuitos electrónicos, reactores industriales, acumuladores, vidrios, esmaltes, estabilizadores de plásticos, etc.

A lo largo de estos 12 años de colaboración en los trabajos del Subcomité, se han seleccionado diversos métodos analíticos para el control de plomos puros. Como regla general se pueden considerar dos grandes grupos: Uno de aplicación directa de las técnicas de absorción atómica y absorción molecular, y otro que requiere un enriquecimiento previo del elemento a determinar.

- 8 -

Debido a la insuficiente sensibilidad o al gran número de interferencias que presenta gran parte de estos métodos, mediante las técnicas de absorción, es por lo que se ha pensado en la conveniencia de desarrollar la determinación de impurezas en plomos mediante la moderna técnica de emisión con fuente de plasma generado por inducción, que presenta unas claras posibilidades en este campo, en base a su gran sensibilidad y facilidad de control de posibles interferencias.

2 - CONSIDERACIONES PREVIAS

A través de los contactos mantenidos con el Comité Europeo para el Desarrollo del Plomo, así como con la industria del sector en el ámbito nacional, se puede establecer que los controles de máximo interés actual en los plomos son los que se detallan a continuación:

2.1 - Control de plomos puros

En el cuadro adjunto se recogen los datos referentes a las impurezas a determinar en estos materiales.

Los elementos se pueden clasificar en tres categorías:

- Control sistemático.- Se trata de elementos que se controlan desde hace mucho tiempo. Hay que precisar que la determinación de trazas de As, Sb y Sn debe considerarse como muy delicada y que su estudio sigue en vías de desarrollo. Los trabajos de los últimos años permiten disponer de métodos más precisos y sensibles, además de presentar una mayor facilidad y rapidez en su ejecución.
- Control ocasional.- Este control es de reciente aplicación y su metodología está aún en vías de desarrollo.
- Control excepcional.- La determinación de estos elementos aún no es suficientemente conocida y es preciso desarrollarla.

En la tercera columna se recogen los contenidos máximos que no se deben sobrepasar cuando se quiere disponer de un plomo de buena calidad, para poder ser utilizado en la mayoría de las aplicaciones del plomo metal, bien entendido que existen casos en los que se puede exigir límites de impurezas aún más bajos que los datos dados en las medias que figuran en esta columna.

Conviene precisar que los plomos normalmente suministrados por los productores garantizan límites más bajos para algunos de los elementos citados en este cuadro, lo que puede traducirse en una mejora no despreciable de la calidad.

Tipo de control	Elemento	Contenido de impurezas máximo que garantiza un plomo de buena calidad (ppm)	Alteración de las propiedades cuando se superan los contenidos de impurezas.
Sistemático.	(As	1	Endurecimiento y oxidabilidad Disminución de la colabilidad
	(Sb	1	Oxidabilidad. Mejora de las características mecánicas
	(Sn	5	Inhibición de la oxidabilidad Mejora de la colabilidad
	(Bi	30	Mal comportamiento ante la corrosión sulfúrica
	(Ag	10	Endurecimiento
	(Cu	10	Endurecimiento
	(Zn	6	Endurecimiento y oxidabilidad
	(Fe	10	Endurecimiento
	(O	6	Formación de grietas. Fragilización
	(S	10	Formación de grietas e inclusiones
Ocasional..	(Cd	3	Endurecimiento y oxidabilidad
	(Ca	5	Endurecimiento y oxidabilidad
	(Mg	5	Oxidabilidad
	(Na	5	Oxidabilidad y fragilidad

Excepcional (Al, Cr, In, K, Mn, Ni, Se, Si, Te, Tl.

En el Subcomité Analítico del Comité Europeo para el Desarrollo del Plomo, después de una encuesta y de un amplio debate, el orden de prioridad dado al estudio de los distintos elementos es el siguiente:

- 1ª urgencia: As, Bi, Cu, Sb
- 2ª urgencia: Ag, O, Sn
- 3ª urgencia: Fe, S, Se, Te, Tl, Zn

En la actualidad existen ya en redacción definitiva varios métodos aprobados por el Subcomité para el análisis de estos elementos mediante técnicas de absorción atómica y molecular.

2.2 - Control de nuevas aleaciones para acumuladores

Hoy en día, la aplicación más importante de los plomos se centra en la fabricación de baterías. Hasta ahora, para este fin se están utilizando aleaciones de plomo con antimonio, pero estos acumuladores precisan de un mantenimiento y su vida es relativamente corta.

Una batería puede llegar a ser inútil por pérdida de su capacidad o por una reacción local de las placas.

La disminución de la capacidad en la placa negativa es causada principalmente por disminución de la porosidad y contracción de la misma. El fallo de la placa positiva es causado por la corrosión de la rejilla y por pérdidas de material activo, pudiéndose asegurar, después de un amplio estudio efectuado por expertos, que el máximo porcentaje de fallos se debe a la corrosión de la rejilla positiva.

Las impurezas que afectan solamente a la placa positiva pueden ser de tipo orgánico o inorgánico.

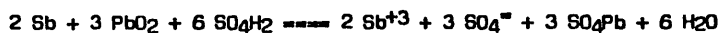
La acción de las impurezas orgánicas sobre la placa positiva, unas veces conduce a un efecto perjudicial, mientras que otras el efecto es inocuo, dependiendo este fenómeno de que la rejilla esté o no totalmente recubierta de PbO_2 .

La impureza inorgánica más importante es la debida al antimonio, y su estudio, al igual que el de otras impurezas inorgánicas, se basa en el efecto que produce la ganancia de peso de las placas sometidas a ensayo.

De acuerdo con la reacción local producida en una misma placa (que es idéntica a la reacción global del acumulador), existe una diferencia de peso entre los productos y las sustancias reaccionantes, que viene regida por:



Pero en la realidad los valores de autodescarga de la placa positiva son superiores a las correspondientes a dicha reacción, lo cual demuestra que existen otras reacciones que se producen conjuntamente con ella. Una de ellas es el ataque al antimonio de las rejillas. Al incrementarse el porcentaje de antimonio en la rejilla, aumenta la reacción local de acuerdo con la reacción:



La velocidad de reacción también se incrementa con la temperatura, siendo mucho más rápida a 50° C que a 25° C.

Sin embargo, se ha observado que, utilizando placas fundidas con plomo puro, la pérdida de su capacidad es mucho más lenta que cuando se utilizan aleaciones plomo-antimonio.

Por otra parte, el antimonio procedente de la corrosión de la placa positiva, en operación normal de trabajo del acumulador, es depositado en la negativa. En cada período de carga, pequeñas cantidades de antimonio pasan a la negativa. Las partículas de antimonio metal recién formadas son muy activas. El antimonio metal se disuelve de las placas positivas formando $(\text{SO}_4)_3 \text{Sb}_2$ soluble en ácido sulfúrico, el cual es reducido a antimonio en la placa negativa sobre el plomo esponjoso. En sucesivas cargas y descargas, el antimonio es recubierto parcialmente por plomo o sulfato, perdiendo parte de actividad, pero al final de la vida del acumulador las placas negativas suelen poseer una alta contaminación a causa de él.

En la curva de carga de una batería existe una inflexión final que se produce en el electrodo negativo. En una batería vieja esta inflexión final no se consigue, ya que al haberse producido una fuerte contaminación con antimonio en la placa negativa y dado que la sobretensión del hidrógeno en el antimonio es muy alta, comienza el desprendimiento de H_2 sin que alcance la reducción total del SO_4Pb , y, por lo tanto, la carga completa de la batería.

Por todo esto, en la actualidad existe una tendencia a nivel mundial para sustituir estas aleaciones Pb-Sb por otras que permitan construir baterías que no precisen mantenimiento y tengan una duración más prolongada.

Las aleaciones que más insistentemente se están estudiando para esta sustitución, son las de Pb-Ca-Sn y Pb-Sr-Sn-Al, en las cuales, además de controlar los elementos de aleación, es imprescindible hacerlo también con toda precisión de las impurezas, a niveles de ppm.

2.3 - Situación de las especificaciones normalizadas para plomos

Debido a la carencia de métodos analíticos normalizados para plomos que permitan controlar las impurezas a niveles de ppm, las especificaciones normalizadas para plomos puros se limitan a los del 99,99% de riqueza.

Dichas especificaciones, según las diferentes normas existentes (ASTM, UNE, UNI, BSI, DIN), se pueden condensar, para el plomo hasta ahora más puro normalizado (99,99%), en el siguiente cuadro, que corresponde exactamente a la norma UNE 37201-77:

% Pb mínimo	Total impur	Ag	Cu	Zn	Fe	Sb	Sn	As	Bi	Ag+Cu	As+Sb+Sn	Otras impur
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
99,99	100	10	10	10	15	10	5	10	50	15	15	10

2.4 - Controles tomados en consideración

A la vista de la panorámica esbozada y de la situación real del control analítico de los plomos, se ha centrado el estudio en los plomos puros, ya que son la base fundamental de cualquiera de las posibles aleaciones.

Haciendo uso de las tablas del Subcomité Analítico del Comité Europeo para el Desarrollo del Plomo, y de las tolerancias establecidas para las nuevas aleaciones de acumuladores, se ha tomado en consideración el estudio de los elementos siguientes: As, Sb, Sn, Bi, Ag, Cu, Zn, Fe, Se, Te y Tl, en los niveles comprendidos entre 1 y 100 ppm.

Dichos elementos, junto con O y S, son los que el referido Comité ha considerado como de máxima urgencia para su estudio, después de haber realizado una encuesta general. En ellos están comprendidos todos los elementos incluidos en el control sistemático de plomos puros.

Los métodos analíticos desarrollados se basan en el empleo de la técnica de emisión con fuente de plasma generado por inducción (ICP), por ser dicha técnica la que en la actualidad presenta más posibilidades en el campo que nos ocupa.

2.5 - Justificación del presente estudio

En la actualidad, los métodos comúnmente utilizados para el análisis de plomos y sus aleaciones por vía húmeda, se basan fundamentalmente en las técnicas espectrofotométricas de absorción, tanto atómica como molecular.

Como es bien sabido, los métodos espectrofotocolorimétricos (absorción molecular) necesitan de un proceso previo de laboratorio muy laborioso, ya que para desarrollar los correspondientes complejos coloreados es preciso, en la mayor parte de los casos, realizar unos enmascaramientos o aislamientos previos, al mismo tiempo que trabajar con unas condi-

ciones rigurosamente críticas.

En cuanto a la técnica de absorción atómica, presenta el grave inconveniente de que para la mayor parte de los elementos de interés en los plomos (As, Sn, Se, Bi, Te, Tl, Sb), su aplicación directa no permite alcanzar los niveles de detección necesarios, siendo preciso recurrir a separaciones y enriquecimientos previos.

En la tabla adjunta se recogen los contenidos mínimos determinables por absorción atómica, de forma directa, a partir de soluciones conteniendo 5 g de muestra/100 ml. Estos datos están recogidos en los métodos recientemente aprobados por el Comité.

<u>Elemento</u>	<u>ppm en la muestra</u>
As	50
Sn	20
Sb	25
Bi	25
Se	25
Te	50
Tl	25
Fe	5
Cu	10
Zn	1
Ag	2

Como puede observarse, solamente para el caso del Zn y de la Ag los límites de detección directos son del orden de los que interesa controlar.

En cuanto a los métodos de vía sólida, presentan el serio problema de las muestras patrón, ya que al no disponer de métodos para contrastarlas, difícilmente se puede disponer de patrones para contrastar las técnicas de vía sólida.

Así pues, y como consecuencia de la aparición de la técnica de emisión con fuente de plasma generado por inducción, se pensó en desarrollar los métodos correspondientes para el análisis de plomos, en la creencia de que su aplicación podía ser de interés dadas las características que presenta, entre las que destacan:

- Gran sensibilidad
- Versatilidad
- Linealidad en las respuestas
- Simplicidad en la calibración

Consultada la bibliografía al respecto, no se ha encontrado ningún trabajo relacionado con el análisis de plomos, si bien la industria del sector está estudiando la posibilidad de introducir esta técnica en sus laboratorios.

P A R T E I I

3 - ESPECTROMETRIA DE EMISION CON FUENTE DE PLASMA GENERADO POR INDUCCION (ICP)

3.1 - Generalidades

En la última década ha tenido lugar una renovación importante en el campo de la espectroscopia de emisión. Este hecho es el resultado de diversos progresos simultáneos a nivel, tanto de los distintos componentes de los equipos de emisión, como de los métodos utilizados para su resolución. Podemos evocar, a título de ejemplo, la mejora de especificaciones en los sistemas dispersivos, debido al empleo de redes holográficas o bien a la asociación de prisma y red. Refiriéndonos a niveles de detección y al tratamiento de señales, la electrónica se ha desarrollado simultáneamente, siendo cada vez menor el empleo de fotodiodos, sistema que tiende a ser sustituido por una salida directa de resultados netos, gracias al empleo de calculadores analógicos o de microprocesadores. En definitiva, no son únicamente las señales de salida las que son objeto de un tratamiento informático, sino que toda la cadena espectrométrica puede ser pilotada por un pequeño calculador.

Todos estos progresos son esencialmente de tipo instrumental y corresponden a un perfeccionamiento de los medios de que dispone el operador. Pero todos ellos no serían suficientes para hablar de una renovación de la espectroscopia de emisión, si en estos últimos años no se hubiesen introducido en el sistema las fuentes de excitación de "Plasma". Dentro de las fuentes de plasma, nos vamos a referir al plasma inducido por alta frecuencia. Dicha técnica es habitualmente conocida por su denominación inglesa "Inductively coupled plasma" (ICP), y su primera aplicación analítica data de 1.964 (6), si bien su desarrollo ha comenzado a hacerse patente a partir de 1.974 con la aparición de los primeros equipos comerciales.

Un plasma inducido por alta frecuencia, consiste en la ionización parcial del gas plasmógeno (argon, en este caso), mediante la acción de una corriente inducida de HF. Los átomos de argon excitados tienden a volver a su nivel de mínima energía, y las energías liberadas son capaces de excitar átomos de numerosos elementos, cuando se introduce una muestra en forma de aerosol (7, 8). Las radiaciones emitidas por los distintos átomos excitados se focalizan sobre un monocromador y se transforman electrónicamente en datos (9, 10), pudiendo sacar conclusiones de tipo cualitativo y cuantitativo.

En relación con la instrumentación relativa a esta técnica, existen numerosas variedades dentro de los diferentes componentes básicos de los equipos (11 a 20). Boumans (17), con todo acierto, indica que el punto débil del conjunto reside en la nebulización de la muestra.

Las principales características a considerar en el análisis espectroquímico, empleando como fuente de emisión un plasma generado por inducción, son las siguientes:

- a) La presencia del espectro del argon.- Este espectro solo presenta líneas de emisión de argon atómico (Ar I) sobre un fondo continuo muy débil y prácticamente constante. Es interesante señalar que no se observan líneas de argon ionizado (Ar II) (21), al menos en el dominio de las longitudes de onda correspondientes a la zona del visible o del ultravioleta próximo.
- b) El espectro de las muestras problema.- Las muestras problema que se introducen en el plasma originan espectros de líneas atómicas (I) o de iónicas con una carga (II), y muy raramente originan líneas iónicas con dos cargas (III), siendo, en cualquier caso, líneas muy netas sobre un fondo continuo débil. Otro factor que se ha de tener en cuenta es la presencia de bandas OH y C₂, origina-

das por el agua y los compuestos hidrocarbureados.

- c) La linealidad de la respuesta al menos en tres órdenes de magnitudes (13, 17).- Este gran intervalo permite determinar un amplio dominio de concentraciones. De hecho, ciertos autores (18, 22) determinan simultáneamente elementos traza y elementos de aleación en una solución única.
- d) La posibilidad de analizar simultáneamente diversos elementos.- Ello exige, no obstante, tener en cuenta las posibles interferencias interelementales. Según la mayoría de los autores y en comparación con otras técnicas espectroscópicas, fundamentalmente con la de absorción atómica, estos efectos son débiles y en primera aproximación son despreciables. Sin embargo, es necesario prestarles una consideración estrecha (23).

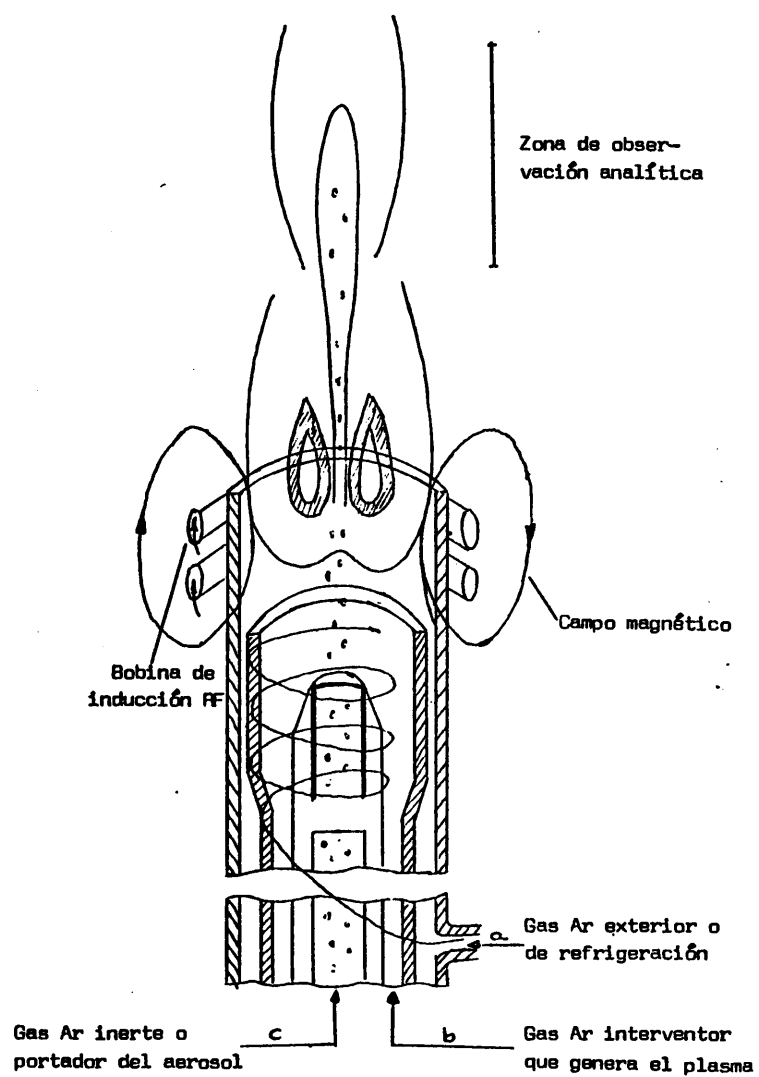
3.2 - Principio

En la figura 1 se esquematiza el sistema de generación de plasma de acoplamiento inductivo (ICP), que consiste en un conjunto de tres tubos concéntricos, normalmente de cuarzo, dispuestos como muestra la figura. Este conjunto de tubos se denomina "antorcha" y a través de ellos fluyen tres flujos distintos de gas, para los cuales existe una terminología bastante ambigua:

- a) Gas exterior o de refrigeración
- b) Gas interventor que genera el plasma
- c) Gas inerte o portador del aerosol

El gas exterior puede ser argón o nitrógeno. Los otros dos gases son siempre argón.

Las muestras líquidas son nebulizadas y el aerosol se pasa hasta



el plasma a través del tubo C, mediante el gas inerte que actúa como portador. Este gas se denomina usualmente "transportador del aerosol".

La ionización del argón se produce conforme al siguiente mecanismo:

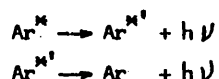


A continuación el ión argón reacciona de la siguiente forma:



dando lugar a una recombinación de radiaciones que originan una luz continua.

El argón excitado tiende a volver a su estado fundamental emitiendo radiaciones que dan lugar al espectro atómico del argón:



Esta desexcitación no se efectúa de un solo salto energético, sino a través de niveles llamados "metaestables", que solo pueden modificarse energéticamente mediante colisiones.

La utilización del plasma con fines analíticos se lleva a cabo introduciendo en él la muestra objeto de ensayo, liberándose en el plasma la energía suficiente para atomizarla y excitar los átomos presentes.

En el plasma existen tres especies capaces de excitar los elementos inyectados en él: electrones libres, iones argón y átomos de argón en estado excitado.

Los electrones se producen fundamentalmente en la reacción de ionización del argón, y como la proporción de dichos iones es relativamente pequeña, este mecanismo no es preponderante.

Los iones argon actúan transfiriendo su carga energética a los átomos de los elementos introducidos en la muestra:



siendo ΔE la diferencia entre las energías de ionización del argon y del elemento considerado X.

Los átomos de argon en estado excitado actúan cediendo su energía de excitación a los elementos introducidos en el plasma. En particular ciertos átomos de argon en estado excitado no vuelven espontáneamente a su estado fundamental, sino que permanecen en estado metaestable. Este estado solo puede modificarse energéticamente por colisiones y constituye una auténtica reserva de energía. La proporción de átomos de argon en estado metaestable es importante y a su acción energética se ha atribuido la excitación e ionización de muchos elementos, si bien las reacciones no han sido evidenciadas.

De una manera práctica se puede decir que en el plasma se dispone de tres zonas energéticas: 0 - 15 eV, 15 - 30 eV y > 30 eV.

En la primera zona (0 - 15 eV) se dispone de las energías liberadas por los átomos de argon en estado excitado, por los átomos de argon en sus dos estados metaestables (11,55 y 11,72 eV) y por los iones argon en su nivel fundamental (15,76 eV). Con estas energías, liberadas fundamentalmente por colisiones, se pueden excitar e ionizar, en su primera ionización, la mayoría de los átomos. La energía necesaria para excitar la mayor parte de los elementos está comprendida entre 2 y 8 eV, y la necesaria para ionizarlos una vez (suma de energías de excitación e ionización) es inferior a 15 eV, salvo en los casos de los halógenos.

Así pues, mediante las energías liberadas en esta primera zona, podemos obtener los espectros atómicos y de primera ionización de la mayoría de

los átomos. Estos espectros corresponden, generalmente, a los de las líneas analíticas más sensibles.

En la segunda zona (15 - 30 eV), se dispone de las energías liberadas por los iones argón, tanto en su nivel de resonancia (29 eV, aproximadamente), como en sus niveles metaestables, cuyas energías se escalonan entre 32 y 34 eV. Las líneas originadas mediante estas energías pertenecen a iones de elementos con potenciales de ionización superiores a los 15 eV (caso de los halógenos), o bien a átomos doblemente ionizados (caso del titanio, por ejemplo). Se trata generalmente de líneas poco sensibles, pero que enriquecen los espectros.

En la tercera zona (> 30 eV), se dispone de la energía correspondiente a los electrones libres, y no se observan excitaciones que precisen de estas energías tan elevadas, salvo las propias del argón generador del plasma.

De todo esto se puede deducir que, puesto que los espectros que interesan (líneas analíticas y líneas más sensibles) son los espectros atómicos (X I) y los de primera ionización (X II), cuyas energías están en niveles inferiores a los 15,76 eV (energía correspondiente al potencial de ionización del argón), es suficiente con que se disponga en el plasma de energías dentro de estos niveles. Las energías superiores se desprecian en su mayor parte y dan lugar a valores de fondo más elevados y a mayor luz difusa.

Las antorchas se construyen de forma que los diferentes flujos de gas den lugar a un plasma toroidal o anular. La configuración toroidal parece la más efectiva, mostrando zonas axiales relativamente frías, comparadas con las zonas de circunvalación. Este fenómeno es una consecuencia de la propia generación del plasma por la corriente de alta frecuencia. Esta corriente fluye a través de la bobina de inducción, generando un campo magnético cuyas líneas de fuerza se encuentran orientadas axialmente. El campo magnético de esta forma originado induce a los iones y electrones a moverse

en órbitas circulares dentro de la antorcha. Estos movimientos son, de hecho, corrientes eléctricas cortocircuitadas y, por lo tanto, por efecto Joule, provocan un calentamiento de los gases ionizados que generan el plasma. La introducción del aerosol en el plasma no perturba su estabilidad. El aerosol se transporta a través de este tubo a las zonas del plasma localizadas sobre la bobina. La temperatura de ese "túnel de transporte" es lo suficientemente elevada para que la muestra comienza a volatilizarse y a atomizarse durante su paso. El que se produzca una completa atomización depende en parte de la potencia del ICP, así como del flujo y velocidad del gas portador del aerosol. El flujo de este gas, la potencia incidente y la altura del plasma sobre la bobina, a la cual se realizan las observaciones espectroscópicas, constituyen los principales parámetros, que pueden variar se para optimizar las condiciones analíticas.

Una fuente de ICP consta de los siguientes componentes:

- Generador de RF
- Bobina de inducción
- Antorcha
- Sistema de ignición
- Unidad de control de gases
- Nebulizador
- Cámara de nebulización y premezcla

Debido a que existen numerosos artículos donde se detallan especificaciones relativas a la instrumentación del ICP (24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33), no se ha creído necesaria la descriptiva de una forma general de dichas especificaciones, por considerarse que son propias de cada equipo en particular.

3.3 - Propiedades físicas del plasma inducido por alta frecuencia

Un dato importante a considerar es la temperatura del plasma, cifra no fácil de obtener, ya que no existen métodos suficientemente precisos para su determinación. Si además añadimos la falta de un equilibrio termodinámico en el propio plasma (34, 35), es otro dato más para corroborar la dificultad de poder medir con precisión dicha temperatura.

Desde el punto de vista del análisis de elementos que llegan al plasma, la excitación de los mismos es una característica muy importante, ya que parece haber un equilibrio parcial (36) entre los niveles excitados superiores del argón y los niveles excitados de los elementos introducidos.

Las temperaturas en los plasmas de argón generados por inducción (5000 - 10000° K), permiten una excitación suficiente de los átomos de los elementos. Se ha demostrado experimentalmente que la temperatura alcanzada es suficiente para disociar y excitar combinaciones químicas estables y óxidos refractarios (9), suprimiendo así las interferencias químicas.

Podemos resumir estas propiedades del plasma mediante una frase de Greenfield y otros (37), que dice: "Se trata de una fuente que no presenta equilibrio termodinámico local, pero en la cual la temperatura de excitación es convenientemente elevada".

En principio, se puede pensar que la temperatura es función de la potencia aplicada. Esto solo es cierto en parte, puesto que si bien la temperatura aumenta en el mismo sentido que la potencia, esta última lo hace en proporción mucho menor.

En cuanto a la frecuencia de la fuente de alimentación del plasma, se trata de un parámetro ciertamente interesante, pero muy mal estudiado.

do, ya que es difícil fabricar generadores con frecuencia variable en una gama lo suficientemente amplia como para llegar a ser significativa.

Parece de todos modos que, trabajando con fuentes cuya frecuencia sea del orden de algunos megahertzios, se obtienen plasmas más "calientes" que los conseguidos con frecuencias de varias decenas de megahertzios.

Así, con un plasma de 5 MHz, se obtienen temperaturas del orden de 1000° K superiores a las logradas con un plasma de 40 MHz, pero no hay que olvidar que la densidad electrónica, a su vez, aumenta en un orden de magnitud, lo cual hace que los límites de detección sean peores, sin duda por que presentan unos fondos espectrales continuos más elevados.

Esto se interpreta fácilmente si se considera la siguiente relación:

$$I_{\text{cont}} = 8,06 \cdot 10^{-31} \cdot \frac{n_e^2}{T_e^{\frac{1}{2}}}$$

Esta relación da la intensidad absoluta del fondo continuo en el entorno de la región espectral de 430 nm, y viene expresada en función de la densidad electrónica n_e en cm^3 , y de la temperatura electrónica T_e en grados Kelvin (38, 39).

Al disminuir la frecuencia, aumenta la temperatura y la densidad electrónica, y, como consecuencia, aumenta también el fondo continuo. Esto induciría a emplear frecuencias altas, pero no se debe olvidar que, si bien a estas frecuencias el fondo es débil, también las líneas de emisión son menos intensas. Por ello es preciso recurrir a una solución de compromiso de acuerdo con las necesidades analíticas.

Partiendo del hecho de que la temperatura del plasma de inducción con generador de alta frecuencia es moderadamente elevada, se puede pensar que los espectros de los elementos excitados son fundamentalmente espectros

atómicos. Esto es cierto para el argón, pero para los elementos introducidos en el plasma, que generalmente tienen potenciales de ionización inferiores a los del argón, se observan, además, espectros iónicos.

En primera aproximación, para la identificación de estos espectros se puede recurrir a las tablas existentes para las líneas de emisión por arco, pero las intensidades no coinciden con las líneas de emisión por plasma. En cuanto a las líneas de mayor sensibilidad en el plasma, corresponden, en la mayoría de los casos, a líneas de elementos ionizados una sola vez (II), cuya energía de ionización (o bien la suma de la energía de ionización y la de excitación) es del orden de 10 eV (40).

3.4 - Nebulización y excitación de las muestras

A pesar de que se están realizando tentativas muy atractivas para analizar sólidos y polvos directamente en el plasma, por el momento el método real de aporte de muestra es el de formación de un aerosol.

Hay que tener en cuenta que, si bien la temperatura en el plasma es alta, su capacidad calorífica es limitada, el flujo de gas plasmógeno débil y, la potencia aplicada, baja. Todo ello condiciona, en principio, el sistema de nebulización que debe proporcionar una cantidad suficiente de aerosol, pero a una velocidad de arrastre que debe ser lenta, con objeto de que el aerosol permanezca en contacto más tiempo con el plasma y, como consecuencia, la excitación sea correcta.

El método clásicamente utilizado es el de nebulización neumática, sea del tipo concéntrico o del tipo ángulo recto (cross-flow). En ambos casos y para poder trabajar con flujos débiles de gas portador,

hay que emplear tubos muy finos para transportar la muestra (0,5 mm). Esto trae consigo varias consecuencias, como son el riesgo de atascos y la fuerte dependencia del rendimiento de la nebulización en función de las propiedades físicas de la solución a atomizar (viscosidad, densidad, etc.). Greenfeel resalta que, en el caso de los ácidos minerales, cambios en la densidad y en la viscosidad producen los efectos predominantes, mientras que en el caso de los disolventes orgánicos son los cambios en la tensión superficial los que juegan un papel más importante.

El empleo de bombas peristálticas puede solventar el problema de influencia de viscosidad, densidad, etc., siempre y cuando no introduzca ondulaciones y el aporte sea continuo. En cualquier caso, el rendimiento de nebulización es pobre ($\approx 10\%$) y depende del flujo de gas portador.

Para evitar esta dependencia del rendimiento de la nebulización y el flujo de gas de arrastre, y para conseguir una nebulización de buena calidad, es necesario recurrir a la nebulización ultrasónica, en la cual el aerosol se produce por ondas ultrasónicas emitidas por un transductor piezoeléctrico. El flujo de gas de arrastre únicamente está ligado al transporte del aerosol, pero no a la formación del mismo. En este tipo de nebulizadores, la formación del aerosol y el tamaño de las gotas dependen de la frecuencia ultrasónica y, por lo tanto, de la frecuencia de vibración de la membrana en contacto con el líquido problema. Las ventajas de la nebulización ultrasónica son varias: Rendimiento de nebulización del orden del 90%, aporte de muestra a la antorcha de 5 a 10 veces superior al que proporcionan los nebulizadores neumáticos, nebulización de buena calidad y, como consecuencia, buena estabilidad de la señal. La limitación a estos nebulizadores viene impuesta por la cantidad de aerosol admitida por la antorcha, que en los generadores de baja potencia (1 a 2 Kw) obliga a introducir un sistema de desolvatación. Por otra parte, presentan mayores efectos de memoria, con respuestas, por lo tanto más lentas; necesitan ma-

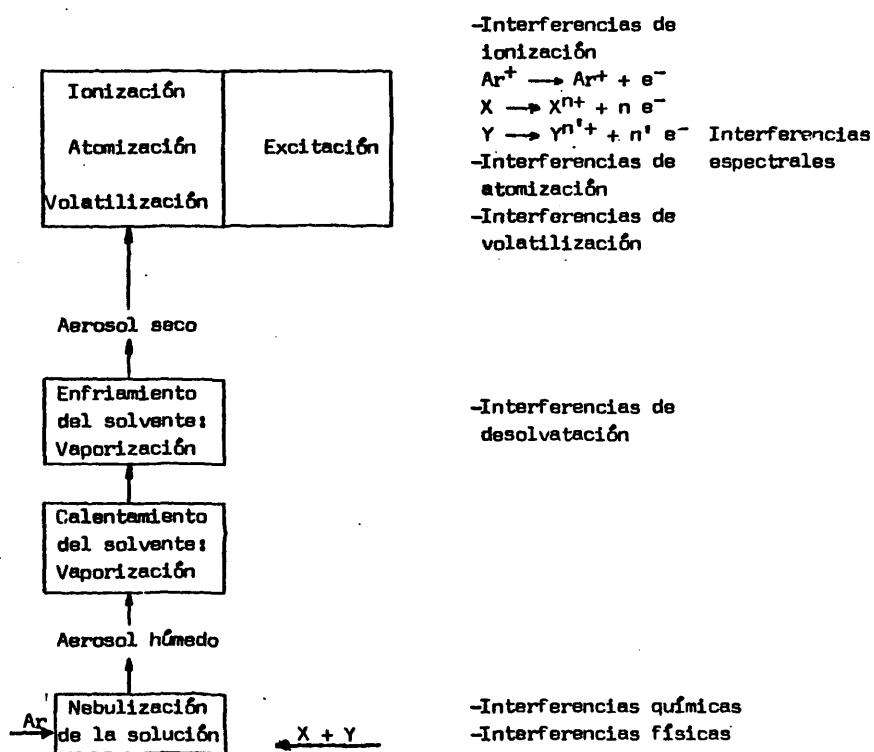
yor cantidad de muestra (2 ml mínimo) y las interferencias de matriz están más marcadas. Tampoco hay que olvidar que su puesta en marcha es más difícil y que su coste es más elevado.

Otro sistema de aporte de muestra al plasma es el del empleo de generadores de hidruros para aquellos elementos aptos para tal proceso. También se puede prever la volatilización de la muestra en un horno de grafito y seguidamente arrastrar el vapor al plasma, etc. Lo cierto es que el sistema de aporte de muestra es una pieza clave en la espectrometría de plasma y que admite muchas variantes, no pudiendo hablar de un sistema universal. Tanto es así, que hoy en día se tiende hacia los sistemas modulares, los cuales permiten emplear en cada caso el módulo más idóneo.

Después de todo lo dicho acerca del aporte de muestra al plasma, conviene recordar que la configuración toroidal del mismo permite una efectiva y reproducible introducción del aerosol, siempre y cuando su aporte sea correcto. Este hecho resuelve sin duda un problema importante en la excitación de líquidos. El chorro constante de aerosol a través del túnel existente entre las zonas axiales del plasma y su posterior difusión en la zona superior, más caliente, no desestabiliza el plasma.

Cuando las partículas de aerosol penetran en el plasma, se volatilizan, se disocian en vapor de átomos, y se excitan.

Las diferentes etapas que intervienen en la transformación de una muestra en señal luminosa y los tipos de interferencias que pueden presentarse son los siguientes:



A la vista de las primeras publicaciones parecía que esta técnica estaba totalmente libre de interferencias, pues de hecho el nivel de las mismas es generalmente débil, lo que hace difícil su detección, mas su existencia es evidente.

Las interferencias de nebulización y transporte son las clásicamente observadas en todas las técnicas que utilizan nebulización. En el caso de la nebulización neumática, estas interferencias están más sensibilizadas debido a los débiles flujos de gas utilizados. Las interferencias de nebulización de tipo físico son producidas por variaciones en las propiedades físicas de

la solución (densidad, viscosidad, tensión superficial, etc.) y, las de tipo químico, por la presencia de compuestos más o menos estables que condicionan el tamaño y distribución de las gotas nebulizadas. En todo ello juega un papel importante el flujo del gas portador, el diámetro del capilar y el diseño de la cámara de nebulización.

En cuanto a la nebulización ultrasónica, hay que tener en cuenta que cualquier traza de germen de cristal en la solución, se traduce en una cristalización inmediata bajo la acción de los ultrasonidos, ocurriendo lo mismo con los productos que tienen tendencia a precipitar. Si se acopla un sistema de desolvatación, entonces surgen las interferencias propias del proceso.

Las interferencias de desolvatación están causadas por una redisolución parcial de las partículas sólidas del aerosol en el solvente recondensado, redisolución que sin duda es función de la naturaleza de la solución y de los elementos compuestos presentes. Si se prescinde del proceso de desolvatación, el paso del aerosol húmedo a seco tiene lugar en el mismo plasma, simultaneándose con los procesos de volatilización y atomización; en definitiva, con el proceso de excitación.

Las interferencias de volatilización y atomización son realmente escasas, de una parte debido a la elevada temperatura del plasma y, de otra, al tiempo de permanencia relativamente largo del aerosol en el tunel del plasma, obteniéndose así un alto grado de atomización. Realmente es difícil distinguir entre las interferencias de volatilización y de atomización; en el origen, los efectos de volatilización controlan y condicionan la atomización y la ionización.

Sin duda, la volatilización completa de la muestra y el tiempo que necesita permanecer en el tubo del plasma, están en función de la composición del aerosol; todo esto se traduce en una variación de la altura óptima de

observación, siendo dicha variación más acusada cuanto más pequeña sea la denominada "zona de observación". Por tanto, se ha de tratar de conseguir los mayores tiempos de permanencia de la muestra en el plasma, así como zonas de observación lo más grandes posible, aunque sea en detrimento de una mejor relación señal/fondo.

Las interferencias de ionización son, en la práctica, de escasa importancia. La explicación puede ser la siguiente: Según varios autores, la densidad electrónica de los plasmas ICP es mayor de lo que cabría esperar. Este fenómeno se atribuye a la gran población de átomos de argón en estado metaestable, los cuales constituyen una especie fácilmente ionizable que tampona el equilibrio de ionización. Hay que subrayar que esto es una hipótesis no demostrada. Debido a este tampón iónico, la introducción de una sustancia fácilmente ionizable no afecta en la densidad electrónica de una manera práctica (41, 42) y, por lo tanto, no da lugar a las clásicas interferencias de ionización.

Así pues, cualquier interferencia provocada por la presencia de un elemento fácilmente ionizable, deberá atribuirse a fenómenos de volatilización o de atomización, o al empleo de un plasma mal regulado, pero no a fenómenos de ionización.

Hay una serie de interferencias que afectan al proceso de excitación en cualquiera de sus fases. Estas interferencias las podemos agrupar de la siguientes forma: Interferencias químicas, interferencias de repartición espacial e interferencias espectrales.

Las interferencias químicas afectan fundamentalmente al proceso de volatilización, pero como ya se ha dicho al tratar este grupo de interferencias, la alta temperatura del plasma y el largo tiempo de permanencia del aerosol en el mismo, minimizan su efecto.

Las interferencias de repartición espacial son también escasas en los plasmas ICP, debido a que la configuración toroidal del mismo hace que la muestra se confine en la parte central, disminuyendo así el efecto de repartición. Esta es una diferencia importante en relación con los otros tipos de plasma.

A la hora de hablar de interferencias espectrales hay que considerar distintas modalidades, tales como: Superposición perfecta de líneas, superposición parcial de líneas, variación del fondo continuo y luz parásita.

Referente a la superposición de líneas, al ser los espectros de plasma muy ricos en líneas, los riesgos de superposición de las mismas son importantes, sobre todo en el caso de matrices complejas.

En principio, puede parecer útil trabajar con poderes de resolución altos. En efecto, este hecho nos proporciona ventajas, pero también inconvenientes, como puede ser deriva térmica, con la consiguiente deriva de longitudes de onda, así como disminución de la luminosidad. En cualquier caso, cuando la superposición de líneas es completa, un elevado poder de resolución nos permite observar mejor el fenómeno, pero no suprimirlo. La superposición parcial de líneas se debe fundamentalmente al ensanchamiento de las mismas, y puede ser achacable a diversas causas, como son el efecto Doppler (el cual es predominante en el centro de las líneas), o colisiones en cualquiera de sus tipos (este efecto se deja sentir principalmente en las alas de las líneas).

Como guía general se puede indicar lo siguiente:

Si la línea interferente tiene una sensibilidad del mismo orden que la línea analítica considerada, es suficiente conque estén separadas en $0,2 \text{ \AA}$ para poder diferenciarlas. Si la línea interferente es mucho más intensa, se precisa una separación de $0,5$ a $0,6 \text{ \AA}$. Si la línea interferente es una línea de resonancia, se precisa que la línea analítica esté separada al me-

nos en 100 Å.

En cuanto a la variación del fondo continuo, las experiencias han evidenciado que es interesante la medida del fondo de una manera correcta. A veces se mide el fondo del blanco, pero este fondo no tiene por qué coincidir con el de la muestra. La medida del mismo a ambos lados del máximo es una medida de gran interés. El valor del fondo en el plasma es muy débil a los 2000 Å y pasa por un máximo entre los 4000 y 5000 Å. Su valor absoluto disminuye al aumentar la frecuencia del plasma, claro que también disminuye la temperatura del mismo y la intensidad de las líneas. De una manera general se observa una mejora en la relación señal/fondo al aumentar la frecuencia.

Respecto a la luz difusa, puede decirse que se debe fundamentalmente a defectos en el sistema de dispersión (43), existiendo varios métodos para reducir sensiblemente este efecto (utilización de redes de difracción holográficas, de doble monocromador, de filtros, etc.).

En líneas generales se puede decir que existen tres parámetros fundamentales que permiten optimizar las condiciones analíticas, solventando las interferencias: Flujo del gas portador del aerosol, potencia incidente y altura de observación del plasma. Por otra parte, la gran estabilidad temporal de las señales y la linealidad de las respuestas, permiten controlar eficazmente los resultados obtenidos.

Como conclusión, podemos apuntar que el plasma inducido por alta frecuencia constituye una fuente interesante para el análisis espectroquímico.

Queda, sin embargo, mucho camino por recorrer, pues los estudios en este terreno se aceleran al ritmo que se difunde la técnica y nuevos artículos están apareciendo continuamente.

En resumen, podemos decir que en la actualidad quedan tres problemas aún sin resolver:

- 1º) La introducción de las muestras en el seno del plasma
- 2º) La elección de las líneas analíticas
- 3º) La supresión de efectos interelementales

Sin duda sería interesante y es el camino emprendido, como se hizo en la era de la absorción atómica, disponer de un "banco" de métodos operatorios que permitan en un futuro llegar a la normalización de métodos mediante esta técnica analítica.

3.5 - Posición del plasma frente a otras técnicas espectroscópicas

Para tener una visión clara de la posición del ICP frente a otras técnicas espectroscópicas, en la tabla adjunta se recogen comparativamente las posibilidades de cada una de ellas.

Posibilidad para Técnica	Análisis directo de sólidos	Análisis directo de líquidos	Análisis multielemental	Análisis de trazas	Precisión	Exactitud
Emisión con llama	-	+	-	+	+	+
Abs.at. con llama	-	+	-	+	+	×
Abs.at. sin llama	-	+	-	+	+	×
Emisión arco	+	-	+	+	-	-
Emisión chispa	+	-	+	×	+	+
Fluorescencia X	+	+	+	-	+	+
Emisión plasma(ICP)	-	+	+	+	+	+

+ (bien); × (regular); - (mal)

4 - EQUIPO UTILIZADO

El equipo de "plasma" empleado en el presente trabajo es de la firma Jobin Yvon. Se trata del modelo JY-38, provisto de una fuente de alimentación Plasma-Therm HFP-1,500 D. La figura 2 muestra una panorámica general del equipo.

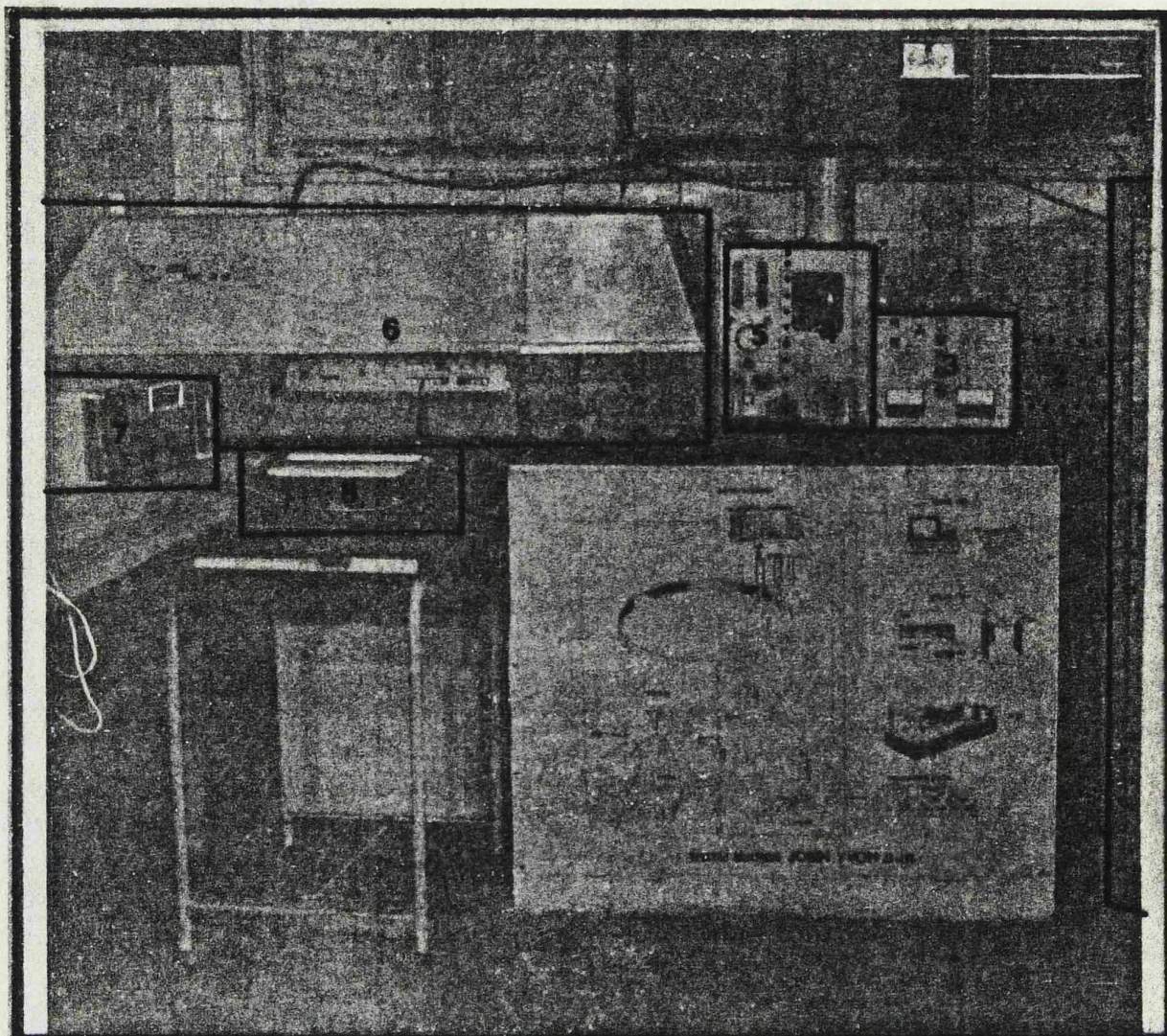
4.1 - Generador RF

El generador está diseñado para proporcionar un servicio continuo de radiofrecuencia, operando a 27,12 MHz.

El modelo HFP-1,500 D consta de un oscilador, un amortiguador y un amplificador. La fuente de la portadora de la radiofrecuencia es un oscilador "Pierce". El cristal del oscilador opera a una frecuencia de 13,56 MHz, que se desdobra a 27,12 MHz en el circuito electrónico. La estabilidad de la frecuencia se obtiene por utilización de un cristal de cuarzo, y es de 0,05%. El amortiguador aísla al cristal del oscilador de las variaciones de carga que tiene el generador, y también amplifica en potencia la portadora de radiofrecuencia.

El amplificador de potencia utiliza un pentodo con un ánodo exterior de cerámica y metal, que, operando al máximo de su capacidad, proporciona una corriente anódica de 1500 vatios. Mediante un acoplador bidireccional se puede medir simultáneamente la potencia incidente y la potencia reflejada.

El generador está preparado de forma que todos los parámetros importantes (potencia incidente, reflejada, tensiones, corrientes de alimentación de diferentes tubos), son visuales.



EQUIPO DE PLASMA EMPLEADO

FIG. 2

- | | |
|------------------------------|------------------------------------|
| 1 - GENERADOR DE RF | 5 - UNIDAD DE REGULACION DE FLUJOS |
| 2 - CONEXIONES AL GENERADOR | 6 - MONOCROMADOR |
| 3 - UNIDAD DE ACOPLAMIENTO | 7 - UNIDAD DE MEDIDA |
| 4 - COMPARTIMENTO DEL PLASMA | 8 - REGISTRADOR |

4.2 - Unidad de acoplamiento automático

La unidad de acoplamiento es esencial para obtener un plasma.

Esta unidad sirve de adaptador de impedancia entre la salida del generador de alta frecuencia (50Ω) y la carga de la bobina de inducción. Para obtener el máximo de transferencia de potencia al plasma, es necesario que el conjunto bobina, plasma y generador estén acordes. Esto se consigue con el empleo de dos condensadores variables. La regulación puede hacerse manual o automáticamente, gracias a un sistema de detección de fase y amplitud que sirve para pilotar los dos servomotores acoplados a los dos condensadores. En el caso de reglaje automático, la concordancia se hace de forma continua.

Como este conjunto suele estar alejado del generador HF, todos los controles y parámetros necesarios están visualizados.

4.3 - Compartimento del "plasma" y unidad de regulación de flujos

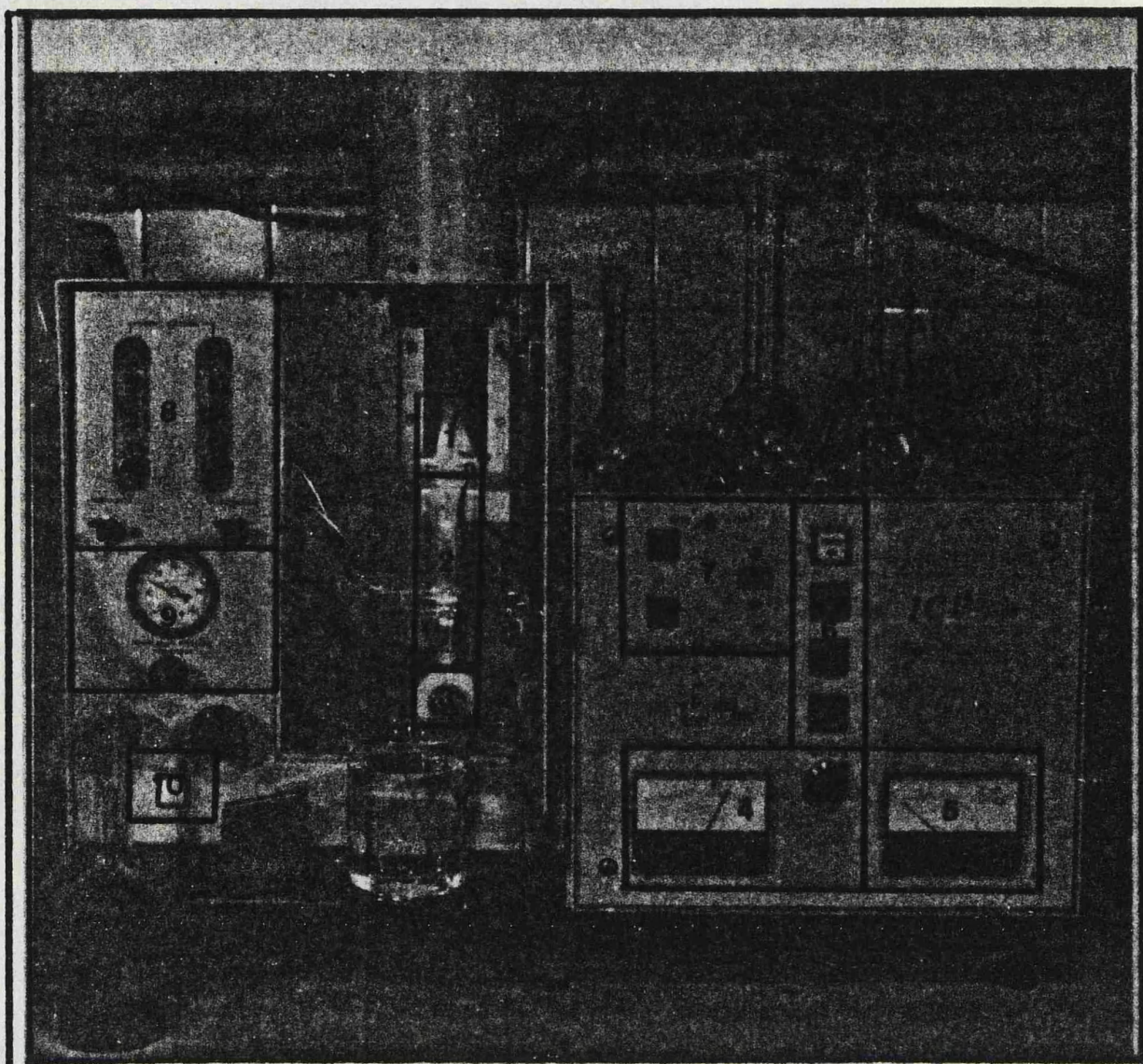
En la figura 3 se muestra este compartimento en régimen de funcionamiento.

La "antorcha" está constituida por una serie de tres tubos de cuarzo concéntricos, a cuyo través fluye una corriente de argón.

Para la nebulización de las muestras se emplea un nebulizador "neumático", del cual existen dos tipos: Nebulizador de cuarzo "mono bloque", que no necesita ningún ajuste, y nebulizador de teflón.

La bobina de inducción conectada al generador de alta frecuencia crea un campo magnético en el cual las líneas de fuerza se encuentran orientadas según el eje de la bobina.

La "antorcha", que se encuentra situada en el interior de la bobina, se ve recorrida por las corrientes de Foucault. En este espacio



COMPARTIMENTO DEL PLASMA

FIG. 3

- | | |
|------------------------|-----------------------------|
| 1 - PLASMA | 6 - CONTROL DE RF |
| 2 - ANTORCHA | 7 - SISTEMA DE ACOPLAMIENTO |
| 3 - NEBULIZADOR | 8 - FLUJOS DE Ar |
| 4 - POTENCIA INCIDENTE | 9 - PRESION DE Ar |
| 5 - POTENCIA REFLEJADA | 10 - SISTEMA DE IGNICION |

los electrones son acelerados en órbitas circulares, lo que provoca un calentamiento importante por efecto Joule, de donde se deriva la facilidad de ionización por simple excitación mediante una bobina de Tesla (minigenerador de alta tensión). Esta ionización es suficiente para originar la formación de un plasma que puede alcanzar una temperatura de 6.000 a 10.000° K.

Los diferentes flujos de gas, así como la presión de los mismos, se controlan y ajustan con los mandos respectivos que figuran en esta unidad.

4.4 - Monocromador

El montaje del monocromador es del tipo Czerny-Turner, con una distancia focal de 1 metro. Dispone de una red holográfica de 2.400 trazos/mm (120 x 140 mm). Este monocromador posee un nivel de luz parásita particularmente bajo, así como una corrección de las aberraciones cromáticas.

El dominio espectral es de 1.900 a 7.500 Å, con una dispersión de 4 Å/mm en el ultravioleta.

Posee un indicador numérico de longitudes de onda cuyo desplazamiento se hace mediante un motor incorporado, con dos posibilidades:

0,005 Å por paso

0,125 Å por paso

La velocidad del indicador numérico de longitudes de onda se puede graduar de 0,3 a 3.500 Å/min, con sincronización para registro.

La óptica de entrada está diseñada para poder seleccionar la zona de observación al nivel del plasma.

La resolución máxima es de 0,05 Å en 3131 Å

La termostatación interna es de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, y la temperatura ambiente requerida es de $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

4.5 - Consola de medida

Se trata de un dispositivo electrónico semiautomático que permite hacer medidas cualitativas y cuantitativas.

Las medidas cuantitativas se hacen por integración a tiempo constante.

Con este fin, posee la consola de medida dos integradores incorporados que permiten realizar el calibrado, tanto de un punto alto como de un punto bajo, así como la media de dos análisis.

Los resultados son visualizados en un voltímetro digital.

La posibilidad de puesta a cero del fondo de la emisión, así como el reglaje de la sensibilidad del amplificador de medida, permiten realizar directamente medidas en concentración.

Presenta también la posibilidad de dividir la señal de salida por diez, lo cual permite hacer uso del amplio campo de aplicación de la técnica.

4.6 - Condiciones generales de trabajo

Después de una serie de ensayos previos, las condiciones de trabajo medias establecidas son las siguientes:

- Potencia incidente: 1000 vatios
- Tiempo de integración: 20 segundos
- Flujos de argon (Refrigeración: 15 l/min.
 (Nebulizador :0,6 l/min.
- Caudal de muestra introducido en el plasma: 2,0 ml/min.

La sensibilidad se ha regulado para cada elemento de forma que se obtuviese la mejor relación posible señal/ruido.

4-

P A R T E I I I

5 - PARTE EXPERIMENTAL

Como ya se ha indicado en el apartado 2.4, los elementos tomados en consideración en el presente trabajo son los siguientes: As, Sb, Sn, Bi, Se, Te, Tl, Ag, Cu, Fe y Zn.

A fin de poder establecer la metodología correspondiente, se han efectuado los siguientes ensayos para cada elemento:

- Estudio de la puesta en solución de la muestra
- Selección de líneas analíticas
- Estudio de interferencias
- Límites de detección
- Calibración e intervalos de trabajo

En relación con la puesta en solución de la muestra, nos vamos a ocupar de ella de una manera general, ya que es de gran interés poder analizar todos los elementos a partir de una misma solución.

En cuanto a la selección de líneas analíticas, se ha realizado un am-plio estudio de todas las que figuran en la bibliografía, tanto específica de plasma (44, 45, 46, 47, 48, 49), como la correspondiente a emisión con arco o chispa (50, 51, 52).

Puesto que el presente estudio está encaminado a la determinación, en plomos puros, de los elementos antes mencionados, en el orden de las ppm (casi siempre en niveles próximos a los límites de detección), es de suma importancia controlar y definir con toda precisión el fondo espectral en cada caso. La presencia de dicho fondo puede enmascarar un efecto interelemental o un efecto de la matriz. Por ello es necesario matizar inequívocamente estos efectos, y, con este objetivo, se han realizado barridos en las zonas del espectro donde se encuentran los picos de emisión máxima de los distintos elementos. Estos barridos se han hecho con soluciones puras, tanto de la ma -

triz, como de los elementos que puedan estar presentes en dicha matriz.

La técnica de emisión con fuente de plasma es aplicable a un amplio intervalo de concentraciones, debido a su respuesta lineal en diversos órdenes de magnitud. Esto, unido a la facilidad de preparación de los términos de referencia, hace que las correcciones de las posibles interferencias espectrales se puedan efectuar simplemente mediante la aplicación de un factor de corrección previamente establecido, lo que, generalmente, es muy difícil realizar en otras técnicas de emisión, debido, por una parte, a su respuesta no lineal, y, por otra, a la dificultad de disponer de los patrones adecuados.

Los barridos espectrales se han llevado a cabo con las siguientes soluciones:

- Soluciones puras del elemento objeto de ensayo (10 ppm)
- Solución base conteniendo 1 g Pb/100 ml
- Soluciones conteniendo 10 ppm de cada uno de los elementos que, de una manera usual, puedan estar presentes en los plomos (As, Sn, Sb, Bi, Ag, Cu, Zn, Fe, Se, Te, Tl, Cd, Ni, Mg, Ca, Na y K)
- Solución base equivalente a la resultante del proceso operatorio

Una vez seleccionados los picos de máxima emisión para cada elemento, se han efectuado en ellos medidas cuantitativas de las emisiones correspondientes, tanto del elemento base (Pb en concentraciones equivalentes a 1 g/100 ml y a 5 g/100 ml), como de las soluciones que contienen el resto de los elementos, para poder comprobar así de una manera definitiva las posibles interferencias.

Así mismo se ha comprobado también la estabilidad de la emisión de las líneas seleccionadas, en función del tiempo.

Por último, se han calculado los límites de detección para cada elemento, pudiéndose de esta manera fijar los intervalos de trabajo de cada uno de ellos.

5.1 - Puesta en solución de la muestra

Para poder generalizar el método se ha seleccionado el ataque nítrico-tartárico, debido a la posible presencia de Sn, Sb y Bi en las muestras.

Las proporciones muestras/reactivos son las siguientes:

- 5 g de muestra
- 20 ml de H₂O
- 10 ml de HNO₃ concentrado
- 2 ml de ácido tartárico 250 g/l

Con estas proporciones de reactivos, el ácido tartárico no se descompone y mantiene perfectamente en solución el Sb, Sn y Bi que pueda existir en la muestra. De esta forma podemos determinar, en una misma solución, todos los elementos tomados en consideración.

En el caso especial de que interese analizar contenidos en los elementos estudiados por debajo de los límites de detección alcanzados mediante la aplicación directa de la técnica, es preciso recurrir a los métodos de enriquecimiento previo.

Para el caso del grupo del As, Sb, Sn, Se y Te, el método seleccionado es el del arrastre con bióxido de manganeso.

Para el caso del Bi y Ag se ha seleccionado el método de extracción de sus dietilditiocarbamatos con tetracloruro de carbono.

Para el caso del Fe, Cu y Zn, el de separación del plomo base en forma de sulfato de plomo.

Para el caso del Tl, se ha empleado la separación del plomo base en forma de nitrato de plomo cristalizado.

La justificación y la metodología de todos estos procedimientos de enriquecimiento previo se describen en el apéndice I.

5.2 - Arsénico

El contenido de As en los plomos puede variar considerablemente, dependiendo del método de refinado que se haya seguido.

Cuando se obtiene el plomo a partir de un mineral, los métodos de refinado usados para el grupo As, Sn y Sb son preferentemente métodos basados en las propiedades de oxidabilidad de estos elementos. El As se oxida antes que el Sb, figurando, por lo tanto, en contenidos muy bajos (entre 0,1 y 1 ppm). Es generalmente reconocido el hecho de que contenidos en As por debajo de 1 ppm no afectan a la calidad del plomo.

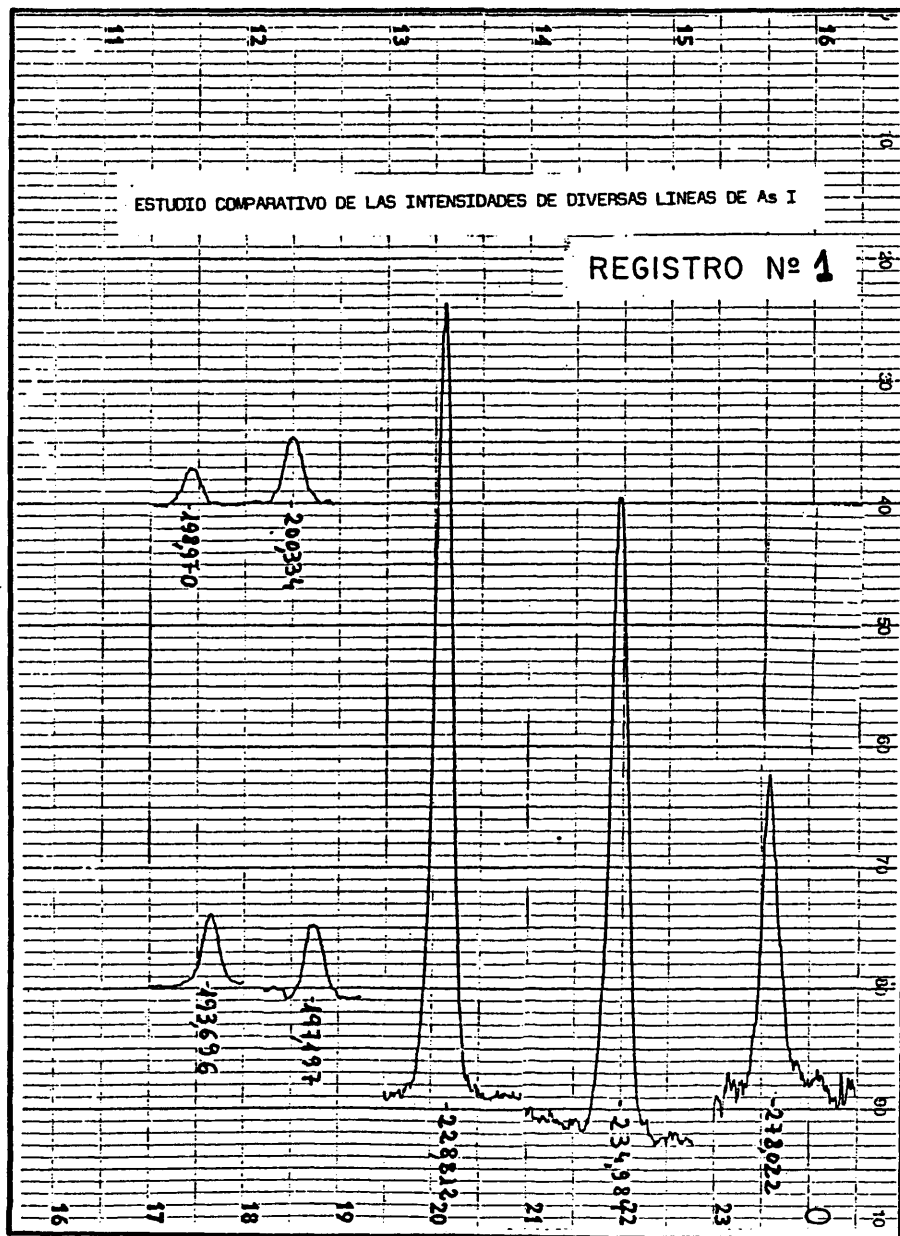
Cuando el plomo se obtiene por otros métodos, el contenido normal de As está comprendido entre 1 y 10 ppm.

5.2.1 - Selección de líneas analíticas

Las líneas analíticas consideradas han sido las siguientes:

<u>As I (nm)</u>
- 193,696
- 197,197
- 198,970
- 200,334
- 228,812
- 234,984
- 278,022

En el registro 1 se recogen las emisiones correspondientes a 10 ppm de As, en el entorno de las citadas longitudes de onda. En él se pueden comparar las distintas sensibilidades de dichas líneas, ya que las condiciones operatorias han sido las mismas en todos los casos.



Existen además otras líneas que no se han recogido, bien porque no se detectan en las condiciones de trabajo establecidas (caso de las líneas 189,042 nm, 199,048 nm y 200,919 nm), o bien porque presentan un fuerte fondo espectral, con la consiguiente mala relación señal/ruido (caso de las líneas 236,967 nm y 286,004 nm).

5.2.2 - Estudio de interferencias

En el registro 2 se recogen las emisiones correspondientes a 10 ppm de As y a soluciones conteniendo el plomo base y el resto de los posibles elementos presentes. Se ha recogido así mismo la emisión correspondiente a 1000 ppm de Mn para ver la posible interferencia de este elemento, en el caso de que se trabaje con soluciones previamente enriquecidas mediante precipitación por arrastre con MnO_2 .

Haciendo un estudio detallado de estos registros, se pueden sacar las siguientes conclusiones:

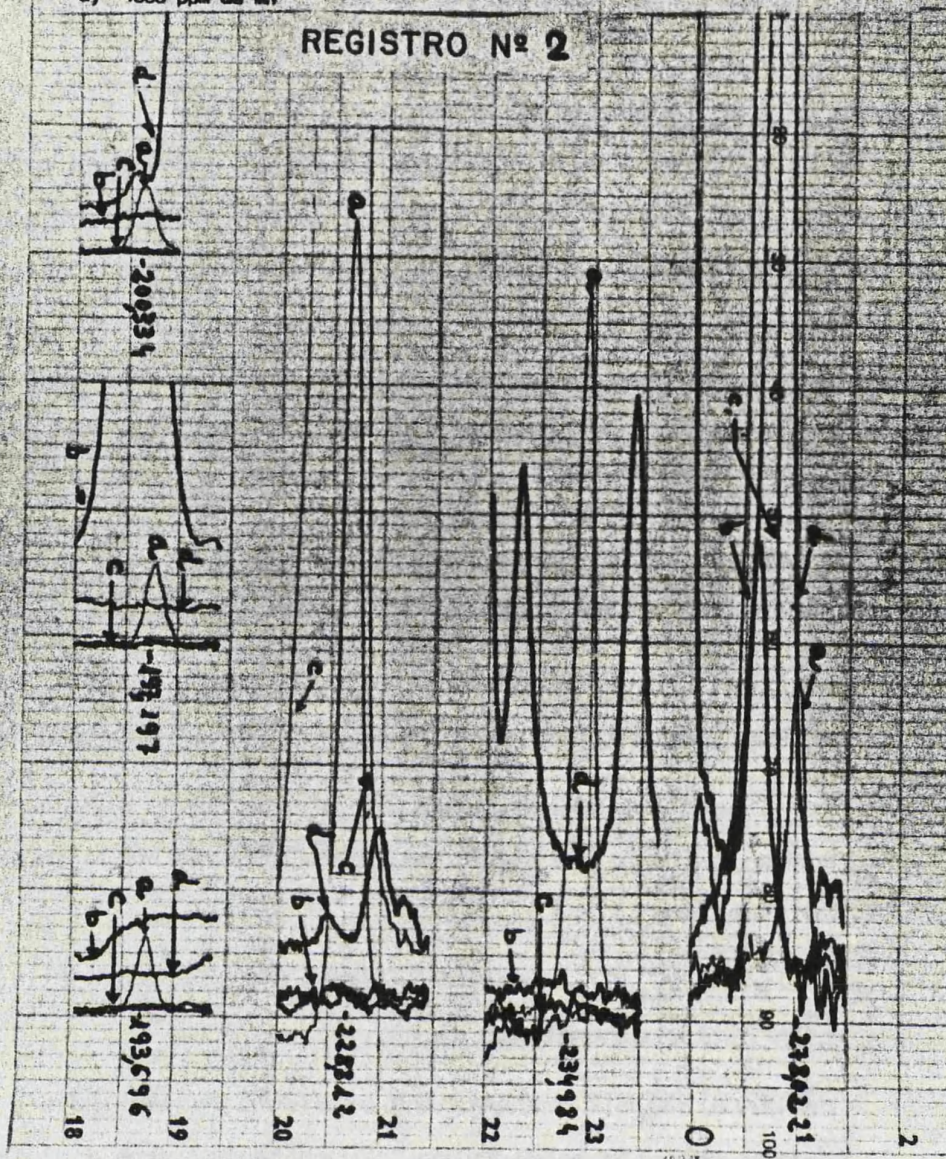
- La línea 278,022 nm presenta un ruido de fondo alto, así como una fuerte interferencia por parte de la solución de Mn.
- Las líneas 200,334 nm y 193,696 nm, además de ser poco sensibles, se ven afectadas por una emisión de fondo propia del Pb y del Mn.
- La línea 197,197 nm está totalmente interferida por la solución b) correspondiente al Pb.
- La línea 228,812 presenta una excelente sensibilidad y una óptima relación señal/ruido. No obstante, arroja el inconveniente de estar interferida por la línea analítica del Cd (228,812 nm), y habida cuenta que este elemento, de una manera eventual, puede darse en los plomos, no es posible utilizar como analítica del As la línea 228,812 nm.

Emissiones correspondientes a:

- a) 10 ppm de As
- b) 1 g de Pb/100 ml
- c) 10 ppm de Sb, Sn, Bi, Se, Te, Tl, Fe, Cu, Zn, Cd, Ni, Mg, Ca, Na, K y Ag
- d) 1000 ppm de Mn

Philips PM 9901/00

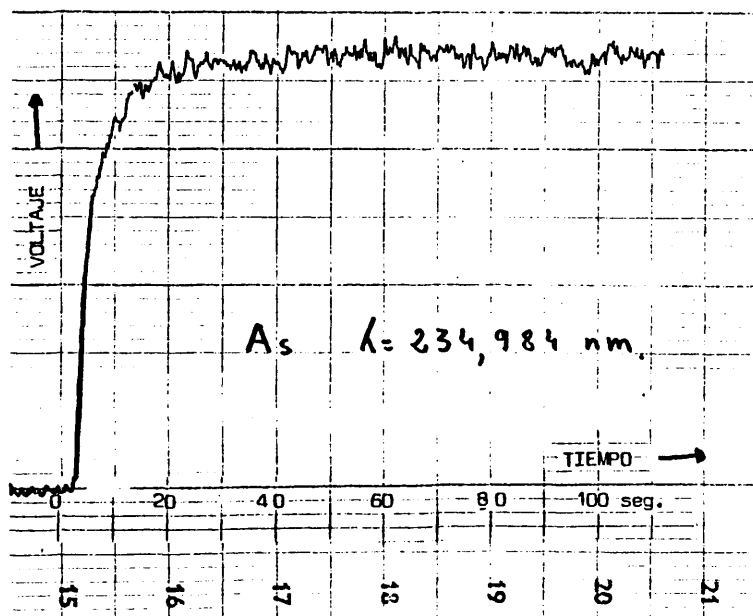
REGISTRO Nº 2



- La línea 234,984 nm es la que presenta unas condiciones más idóneas para la determinación del As en plomos, ya que, además de tener una sensibilidad y una relación señal/ruido buenas, no se ve interferida por los elementos habitualmente presentes en estos materiales. Unicamente es necesario tener en cuenta, cuando se trabaje con soluciones enriquecidas, el fondo espectral correspondiente a la solución de Mn.

Para comprobar esta apreciación cualitativa se ha seleccionado el pico de emisión máxima en esta longitud de onda de 234,984 nm, y se han efectuado en la misma las medidas cuantitativas correspondientes, que han confirmado lo observado gráficamente en el registro.

En el registro adjunto se recoge la emisión instantánea en función del tiempo, y en él puede apreciarse la estabilidad de emisión presentada por esta línea.



5.2.3 - Límites de detección

Por definición generalizada, el límite de detección se fija como el doble de la desviación estándar del ruido de fondo.

El cálculo del límite de detección se ha efectuado con cuatro modalidades distintas:

- 1º) Límite de detección teórico en medio acuoso
- 2º) Límite de detección en los casos en que se trabaja con 1 g Pb/100 ml.
- 3º) Límite de detección en los casos en que se trabaja con 5 g Pb/100 ml.
- 4º) Límite de detección en los casos en que se trabaja con soluciones enriquecidas, que proporcionan una concentración de muestra equivalente a 50 g/100 ml.

Los casos 2º y 3º ha sido necesario efectuarlos debido a que la presencia de la matriz puede variar la estabilidad y la sensibilidad de las medidas. El caso 4º es necesario realizarlo por las distintas aportaciones, salinas o de acidez, del propio procedimiento operativo.

El número de medidas hechas en cada caso ha sido de 20, y los valores encontrados son los siguientes:

Medio	Límite de detección
H ₂ O	0,03 ppm
1 g Pb/100 ml	0,03 ppm
5 g Pb/100 ml	0,05 ppm
Proceso MnO ₂	0,03 ppm

5.2.4 - Calibración e intervalos de trabajo

Dada la respuesta lineal de la técnica en un amplio intervalo de concentraciones, la calibración puede efectuarse con un solo término, para lo cual basta con fijar el término "cero" y un punto cualquiera de la curva.

Para el caso del empleo de soluciones directas, el término "cero" se fija mediante el empleo de una solución conteniendo 1 ó 5 g en 100 ml de un plomo, a poder ser, totalmente exento de As. El término de referencia se fija mediante la adición de las ppm de As convenientes sobre 1 ó 5 g del mismo plomo en 100 ml.

A la vista de los límites de detección y la estabilidad de la respuesta, los intervalos de trabajo fijados para la determinación del As mediante el empleo de soluciones directas, son los siguientes:

Muestra	ppm de As en la muestra
1 g/100 ml	> 3
5 g/100 ml	1 - 5

En el apéndice I se describe el proceso de enriquecimiento con MnO_2 y se detalla la calibración, indicando los intervalos de trabajo establecidos.

5.3 - Antimonio

Los métodos de refinado del plomo obtenido a partir de un mineral son semejantes, como ya se dijo en el apartado 5.2, para los elementos As, Sb y Sn. Concretamente, el Sb es un elemento cuya presencia en un plomo puro hace mejorar notablemente sus características mecánicas, aumentando su dureza.

Contenidos de Sb inferiores a 1 ppm no afectan a la calidad del plomo. Los contenidos normales de Sb en plomos puros están comprendidos entre 1 y 10 ppm.

5.3.1 - Selección de líneas analíticas

Las líneas analíticas consideradas han sido las siguientes:

Sb I (nm)

206,833
217,581
217,919
231,147
252,852
259,805
287,792

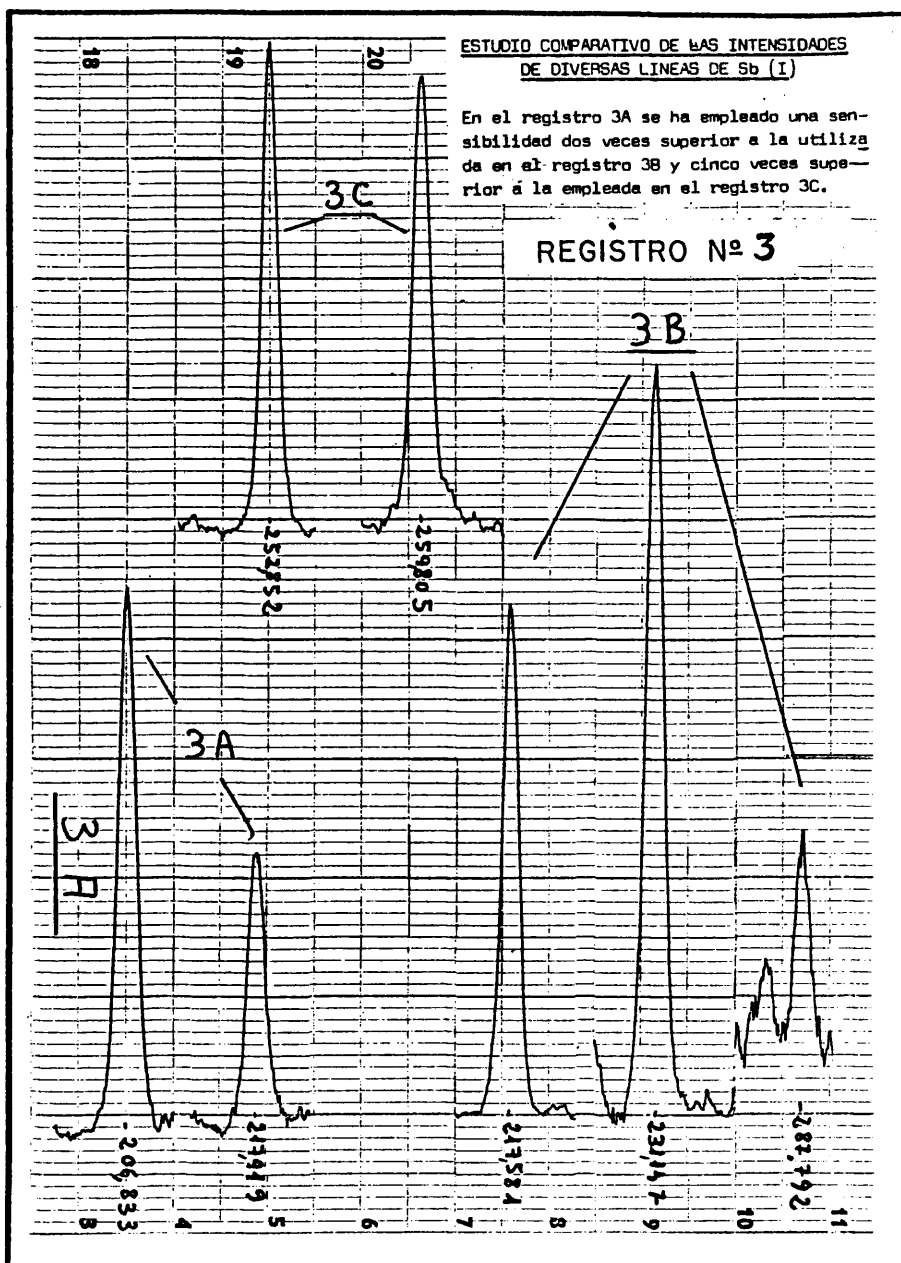
En el registro 3 aparecen las emisiones correspondientes a 10 ppm de Sb en el entorno perteneciente a las longitudes de onda mencionadas. Como puede observarse, las líneas más sensibles corresponden al grupo 3 C, seguido del 3 B, siendo las de menor sensibilidad las del grupo 3 A.

Existe además otro conjunto de líneas analíticas de Sb de menor sensibilidad, que no se han podido detectar con las mismas condiciones operatorias. No se ha profundizado más en el estudio de las mismas, debido a que se van buscando l

ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS INTENSIDADES
DE DIVERSAS LINEAS DE Sb (I)

En el registro 3A se ha empleado una sensibilidad dos veces superior a la utilizada en el registro 3B y cinco veces superior a la empleada en el registro 3C.

REGISTRO Nº 3



neas de máxima sensibilidad para así obtener límites de detección lo más bajos posible. Estas líneas son las siguientes:

Sb I (nm)

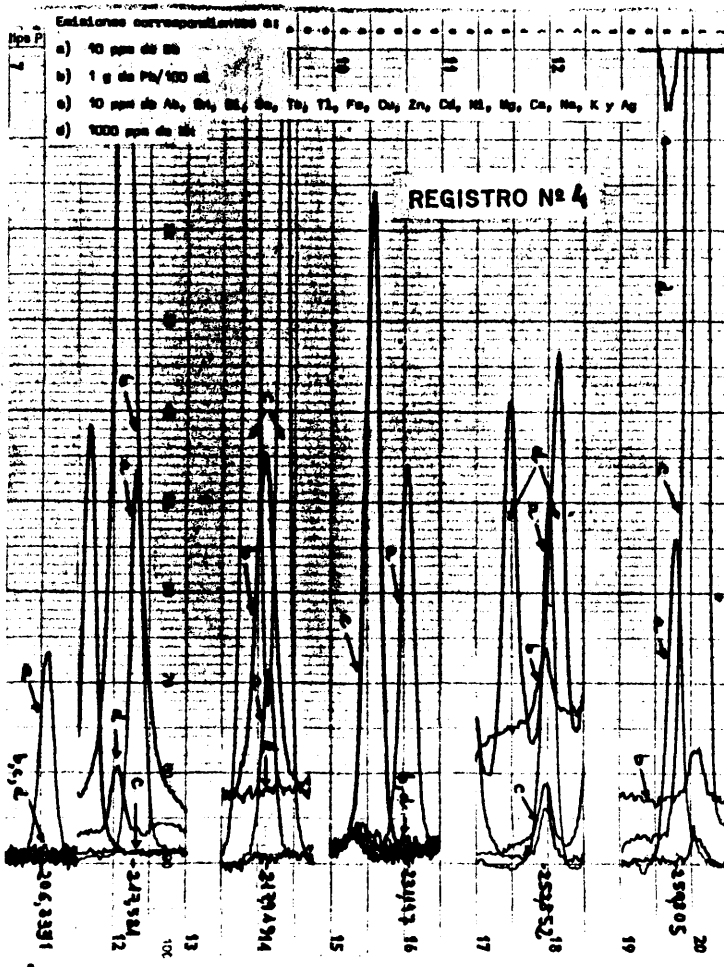
195,039
204,957
203,977
209,841
214,486
213,969
220,845
271,889
323,252
328,750

5.3.2 - Estudio de interferencias

En el registro 4 se recogen las emisiones correspondientes a 10 ppm de Sb y a soluciones conteniendo el plomo base y el resto de los posibles elementos presentes. Se recoge así mismo la emisión correspondiente a 1000 ppm de Mn para ver su posible interferencia en el caso de que se trabaje con enriquecimiento previo mediante precipitación por arrastre con MnO_2 .

Haciendo un estudio detallado de este registro se pueden sacar las siguientes conclusiones:

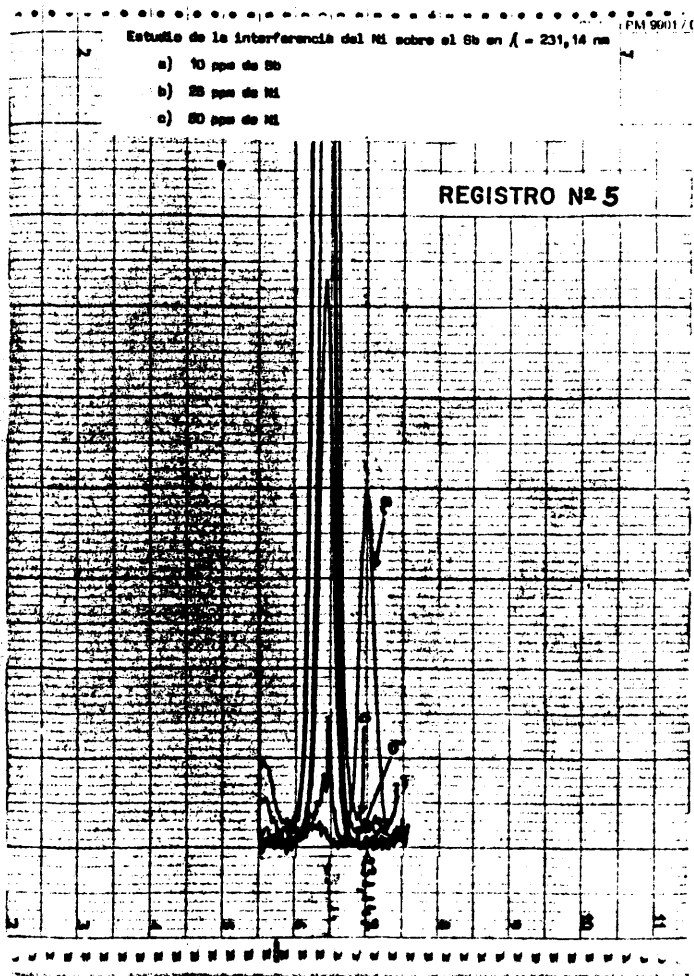
- La línea 217,581 nm se encuentra totalmente interferida por un pico de emisión que presenta el Pb en $\lambda = 217,557$ nm.
- Lo mismo ocurre con la línea 217,919 nm, que, además de estar interferida por el Pb, el Cu emite también en dos longitudes de onda muy próximas, lo cual interfiere totalmente la determinación del elemento que nos ocupa. Estas dos longitudes de onda son: Cu I 217,894 nm y Cu II 217,939 nm
- La línea 252,852 nm presenta, debido a la propia región es

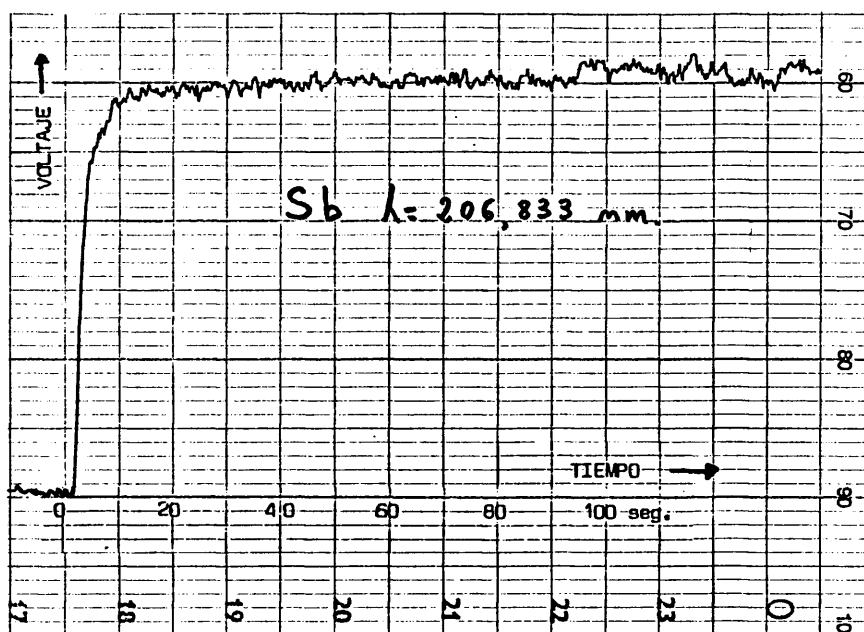


pectral, unos fondos de emisión muy altos para todas las soluciones.

- La línea 259,805 nm presenta en su pico de máxima intensidad una clara interferencia debida a una línea de Fe II (259,836 nm). También esta línea queda totalmente ocluida por la solución correspondiente a 1000 ppm de Mn, debido a que el fondo espectral de esta solución, en esta región, es muy alto, existiendo además la interferencia de la línea 259,817 nm de Mn.
- La línea 231,147 nm presenta buena sensibilidad, pero muestra una interferencia parcial debida al Ni. El pico de máxima emisión del Ni aparece en $\lambda = 231,096$ nm, y se ha comprobado, según se muestra en el registro 5, que concentraciones de Ni superiores a 25 ppm afectan a las medidas cuantitativas del Sb. Por tanto, para determinar este elemento en $\lambda = 231,147$ nm, habría que hacerlo previamente del Ni en $\lambda = 231,096$ nm, para ver si la respuesta era mayor de 25 ppm, en cuyo caso se procedería a efectuar las correcciones oportunas.
- La línea 206,833 nm es la que presenta condiciones más idóneas para la determinación del Sb en plomos, ya que tiene una buena relación señal/ruido y además no se ve interferida por los elementos habitualmente presentes en estos materiales. Para comprobar esta apreciación cualitativa, se ha perfilado el pico de emisión máxima del Sb (es decir $\lambda = 206,833$ nm), y se han efectuado en él las medidas cuantitativas correspondientes, confirmándose todo lo observado en el registro antes mencionado.

De la misma manera que en el caso del As, se ha efectuado un registro que recoge la emisión instantánea en función del tiempo, y en él se observa la estabilidad de emisión que presenta la línea seleccionada.





5.3.3 - Límites de detección

Se han calculado los límites de detección de la misma manera que en el caso del As y con las mismas modalidades, siendo los valores encontrados los siguientes:

Medio	Límite de detección
H ₂ O	0,03 ppm
1 g Pb/100 ml	0,03 ppm
5 g Pb/100 ml	0,05 ppm
Proceso MnO ₂	0,03 ppm

5.3.4 - Calibración e intervalos de trabajo

La calibración se puede efectuar con un único término, como ya se indicó en el caso del As. Para ello, basta con preparar un término "cero" y un punto cualquiera de la curva.

Trabajando con soluciones directas, el término 0 se prepara a partir de una solución que contenga 1 ó 5 g en 100 ml de un plomo, a poder ser, exento de Sb, y el término de la curva se prepara mediante la adición de las ppm de Sb correspondientes sobre 1 ó 5 g del mismo plomo, en 100 ml.

Teniendo en cuenta los límites de detección calculados en el apartado anterior, y a la vista de la estabilidad de la respuesta, los intervalos de trabajo fijados para la determinación del Sb a partir de soluciones directas, son los siguientes:

Muestra	ppm de Sb en la muestra
1 g/100 ml	> 3
5 g/100 ml	1 - 5

En el apéndice I se describe el proceso de enriquecimiento con MnO_2 y se detalla la calibración, indicando los intervalos de trabajo establecidos.

5.4 - Estaño

El estaño es un elemento que ha sido controlado sistemáticamente en los plomos desde hace mucho tiempo. Por la dificultad que entraña su determinación analítica en este tipo de materiales, su estudio continúa hoy día en vías de desarrollo.

Los procedimientos de refinado del plomo, para el caso del Sn, Sb, As y Zn, se basan en las diferencias de afinidad entre el plomo y las citadas impurezas, por el oxígeno. Los calores de formación de óxidos de las impurezas son mayores que los correspondientes al plomo, y de esta propiedad se hace uso para su separación.

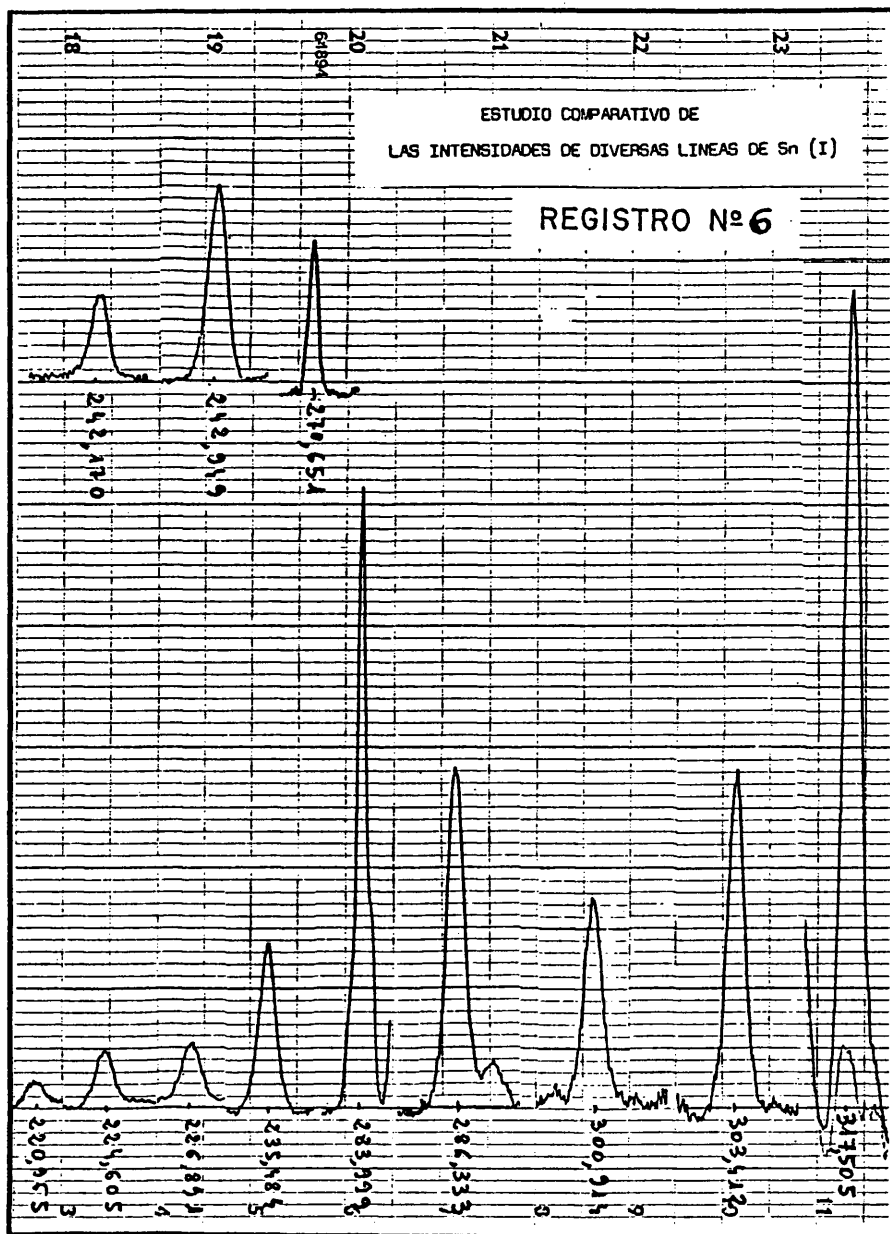
En el plomo utilizado para cables se hacen pequeñas adiciones de estaño para mejorar su maleabilidad.

5.4.1 - Selección de líneas analíticas

Las líneas analíticas consideradas han sido las siguientes:

<u>Sn I (nm)</u>
220,965
224,605
226,891
235,484
242,170
242,949
270,651
283,999
286,333
300,914
303,412
317,505

En el registro 6 aparece un estudio comparativo de las intensidades correspondientes a 10 ppm de Sn en el entorno de dichas longitudes de onda.



Existen, además, otras líneas de Sn, las cuales no se han registrado gráficamente por ser muy poco sensibles y no haberse obtenido señal apreciable alguna con las mismas condiciones operatorias que las empleadas en el registro 6. Estas líneas son:

Sn II (nm)

189,980

Sn I (nm)

197,080

291,354

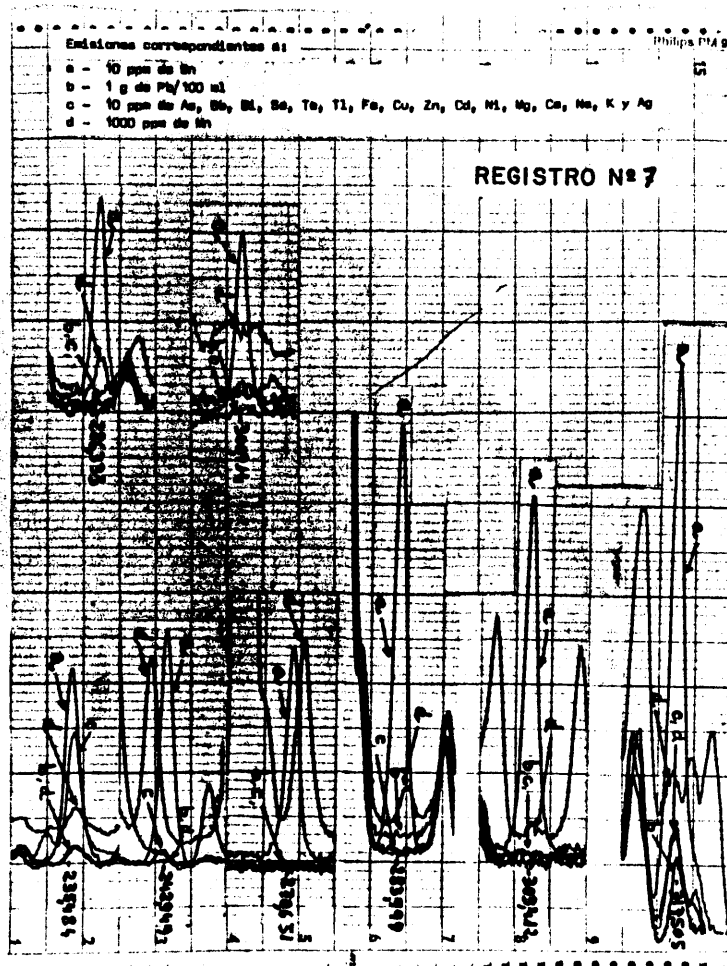
Referente a la línea 317,505 nm, en la que las bandas OH^- presentan una fuerte emisión, se ha registrado simultáneamente, junto con las 10 ppm de Sn, la emisión correspondiente al agua destilada, con el fin de poder confirmar que el pico de emisión del Sn presenta un fondo de origen debido a las bandas OH^- .

5.4.2 - Estudio de interferencias

En el registro 7 se recogen las emisiones correspondientes a 10 ppm de Sn y a soluciones conteniendo el plomo base y el resto de los posibles elementos presentes. En él aparece también la emisión correspondiente a 1000 ppm de Mn, para ver la posible interferencia de este elemento en el caso de que se trabaje con soluciones enriquecidas mediante precipitación por arrastre con MnO_2 .

Haciendo un estudio detallado de este registro, observamos lo siguiente:

- La línea 286,333 nm aparece como poco sensible y además se ve afectada por la línea 286,326 de Mn.
- La línea 300,914 nm es de una sensibilidad parecida a la anterior y además presenta un fondo de emisión alto debido a la solución correspondiente a 1000 ppm de Mn.

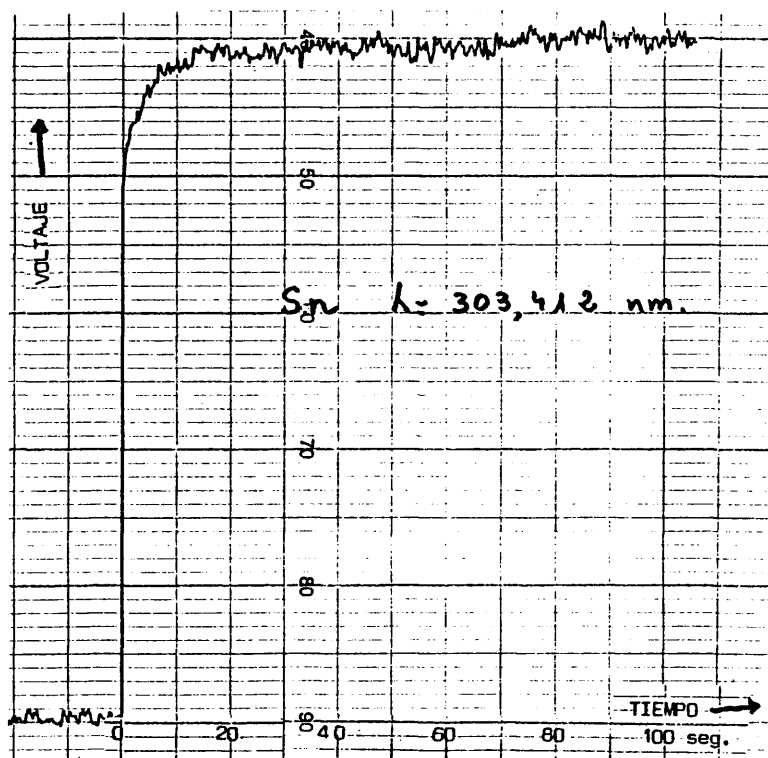


- La línea 317,505 nm es bastante más sensible que las anteriores, mas, como puede apreciarse, aparece un fuerte fondo espectral debido a las bandas OH^- propias de esta región. Sacrificando sensibilidad se podría tratar de compensar este fondo, lo cual iría en contra del procedimiento operatorio, pues siempre que sea posible se trabajará con la máxima sensibilidad y las mínimas interferencias.
- Las líneas 235,484 nm y 242,949 nm, además de mostrar unos fondos espectrales altos correspondientes a 1000 ppm de Mn, no son válidas para estudiar en ellas el Sn, por aparecer en esa misma región sendas emisiones debidas al Fe (235,488 nm y 242,949 nm, respectivamente).
- La línea 270,651 nm presenta unas buenas características para la determinación del Sn, mas no es válida cuando se trata de determinar dicho elemento con el procedimiento de precipitación por arrastre con MnO_2 , pues existe una fuerte interferencia debida a la línea 270,663 nm de Mn.
- Las líneas 283,999 nm y 303,412 nm muestran una buena sensibilidad. En la primera de ellas, la solución base de plomo presenta un fondo espectral digno de tener en cuenta, si se trata de efectuar determinaciones directas. Sin embargo, cuando se vayan a realizar determinaciones de Sn con el procedimiento de precipitación por arrastre con MnO_2 , no se puede emplear esta línea debido a la existencia de $\lambda = 284,001$ nm de Mn. En cuanto a la segunda línea, es decir, 303,412 nm, no aparece interferida por ninguno de los elementos habitualmente presentes. Unicamente se ha de tener en cuenta el fondo espectral de la solución de Mn cuando se trabaje con soluciones enriquecidas.

Para confirmar estos hechos se han seleccionado los picos de emisión máxima correspondientes a las longitudes de onda: 270,651 nm, 283,999 nm y 303,412 nm, y se han efectuado las medidas cuantitativas oportunas, ratificándose lo observado gráficamente en el registro.

Por lo tanto, puede seleccionarse la línea $\lambda = 303,412$ nm como la más idónea para el Sn, por ser la que cubre de una manera más general y con menores interferencias su determinación cuantitativa.

El registro que se observa a continuación recoge la emisión instantánea de esta línea en función del tiempo, y en él puede apreciarse la estabilidad de la emisión.



5.4.3 - Límites de detección

Al igual que en los casos anteriores, se ha procedido a fijar, de la misma manera, el límite de detección, siendo los valores en contrados los siguientes:

Medio	Límite de detección
H ₂ O	0,03 ppm
1 g Pb/100 ml	0,03 ppm
5 g Pb/100 ml	0,05 ppm
Proceso MnO ₂	0,03 ppm

5.4.4 - Calibración e intervalos de trabajo

La calibración se ha efectuado con un solo término, fijando el término "cero" y un punto alto o uno de los intermedios. El término "cero" se prepara con una solución que contenga 1 ó 5 g en 100 ml, de un plomo exento de Sn.

El término de referencia se prepara añadiendo las ppm de Sn convenientes sobre 1 ó 5 g del mismo plomo, en 100 ml.

A la vista de los límites de detección y la estabilidad en la respuesta, los intervalos de trabajo fijados para la determinación del Sn mediante el empleo de soluciones directas, son los siguientes:

Muestra	ppm de Sn en la muestra
1 g/100 ml	> 3
5 g/100 ml	1 - 5

En el apéndice I se describe el proceso de enriquecimiento con MnO₂ y se detalla la calibración, indicando los intervalos de trabajo establecidos.

5.5 - Bismuto

El bismuto es un elemento que se encuentra, prácticamente siempre, acompañando a los plomos.

Cuando se trata de refinar un mineral que no sea bismutífero, el plomo que se obtiene es un plomo dulce y comercial, con un contenido máximo de 50 ppm de Bi.

Cuando el plomo bruto o plomo de obra contiene Bi, este metal pasa a través de todas las operaciones de refinado, y el plomo obtenido se puede emplear como un plomo de segunda calidad cuando el contenido de Bi esté comprendido entre 50 y 500 ppm.

Si el contenido de Bi es superior a 500 ppm, el único procedimiento para tratar de eliminar parte de dicho elemento es el del refinado electrolítico, que consiste en el empleo simultáneo de dos metales que formen compuestos ternarios con el Bi.

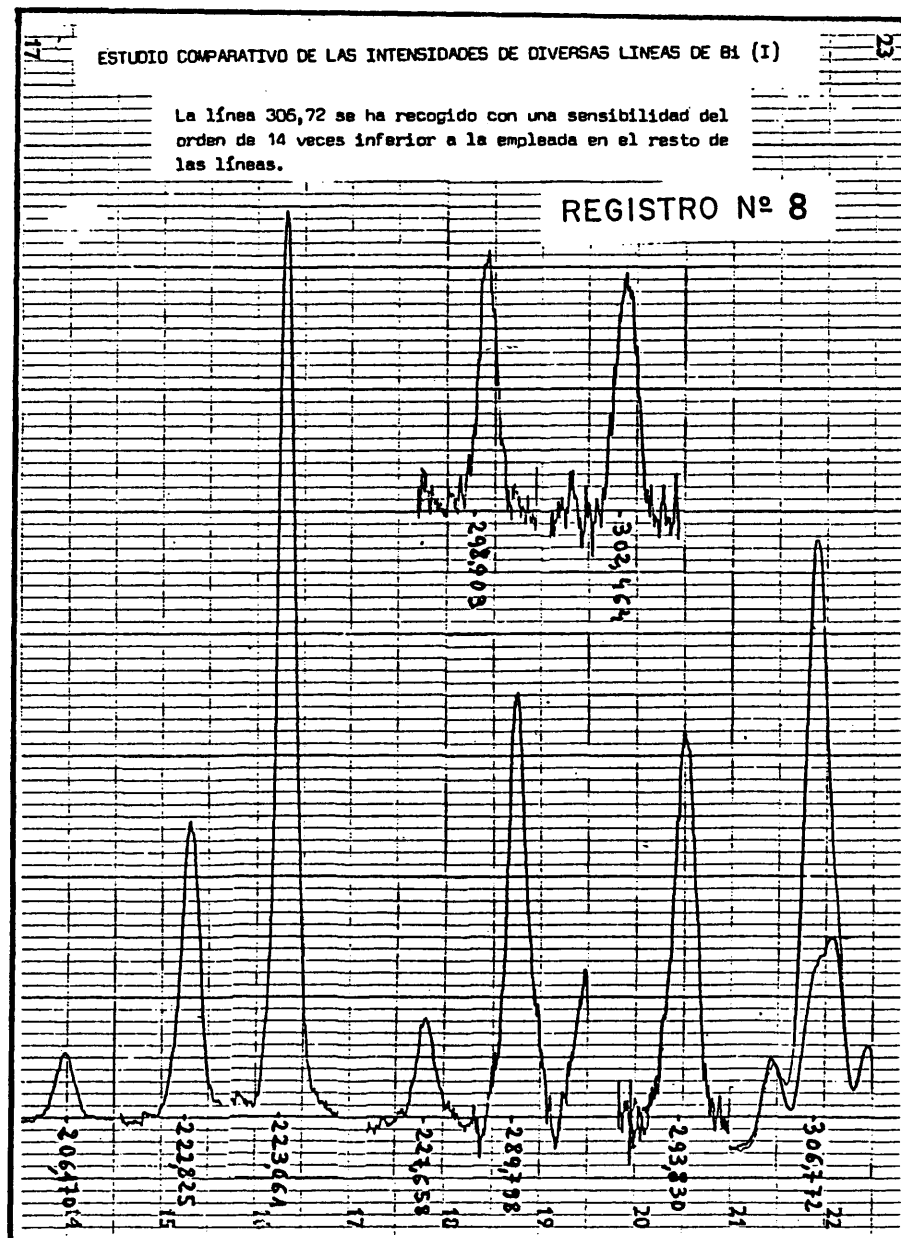
Actualmente, el contenido de Bi que garantiza la buena calidad de un plomo es, como máximo, de 30 ppm. Cantidades superiores alteran las propiedades de dicho metal, fundamentalmente su resistencia a la corrosión sulfúrica.

5.5.1 - Selección de líneas analíticas

Las líneas analíticas consideradas han sido las siguientes:

Bi I (nm)

206,170
222,825
223,061
227,658
289,798
293,830
298,903
302,464
306,772



En el registro 8 se recogen las emisiones correspondientes a 10 ppm de Bi en el entorno de las citadas longitudes de onda.

Las condiciones operatorias han sido idénticas para todas, excepto para $\lambda = 306,772$ nm, que por tratarse de una región que presenta una fuerte emisión en bandas OH⁻, ha sido necesario disminuir la sensibilidad del equipo para poder observar gráficamente la relación pico/fondo de esta longitud de onda.

Existen, además, otras líneas de Bi de muy escasa sensibilidad que no se han podido detectar con las condiciones operatorias de las longitudes de onda de Bi anteriormente mencionadas. Estas líneas son las siguientes:

<u>Bi II (nm)</u>	<u>Bi I (nm)</u>
190,241	195,389
	211,026
	213,363
	339,721

5.5.2 - Estudio de interferencias

En el registro 9 se recogen las emisiones correspondientes a 10 ppm de Bi y a soluciones conteniendo el plomo base y el resto de los posibles elementos presentes.

Haciendo un estudio detallado de este registro, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Las líneas 289,798 nm, 293,830 nm, 298,830 nm y 302,464 nm presentan un ruido de fondo muy elevado, debido a que son líneas poco sensibles y la respuesta del equipo se encuentra muy forzada.

- La línea 206,170 nm, además de ser muy poco sensible, se encuentra interferida por la línea 206,191 nm de Zn II y por el fondo que produce una línea anterior de Pb (205,963 nm).
- La línea 227,658 nm es también muy poco sensible y además está en parte interferida por la línea de Cu 227,625 nm. Si fuera necesario recurrir a esta línea de Bi como línea analítica, tendría que efectuarse un cálculo de esta interferencia. Este estudio se ha realizado midiendo, en $\lambda = 227,658$ nm, 10 ppm de Bi y cantidades crecientes de Cu, llegando a la conclusión de que el Cu empieza a interferir en la determinación del Bi cuando la relación $\frac{Cu}{Bi} \gg 1$.
- En la línea 222,825 nm, el Pb presenta un fondo de emisión muy alto y, además, la solución c), que contiene el conjunto de elementos que pueden acompañar al Pb, que contribuye también a elevar el fondo de emisión.
- En la línea 306,772 nm, los ensayos se han efectuado disminuyendo la sensibilidad, ya que con las condiciones operatorias de las otras longitudes de onda y la fuerte emisión de las bandas OH⁻, no se puede observar la relación pico/fondo de las 10 ppm de Bi. Como se observa en el registro 9, la sensibilidad es buena y los elementos posiblemente presentes no interfieren, mas el fondo a compensar sigue siendo muy alto, máxime cuando se trata de analizar ppm de Bi muy escasas.
- La línea 223,061 nm aparece como una línea de excelente sensibilidad, si bien el fondo de emisión que presenta el Pb es un factor a tener en cuenta. Se ha podido comprobar que existe, además, una línea de Cu muy próxima ($\lambda = 223,040$ nm) que, aunque es bastante anterior al pico de emisión del Bi, le afecta a éste en cuanto a que contribuye a aumentar su altura de pico a medida que aumenta la concentración de Cu. La búsqueda de la relación de esta interferencia se ha efectuado ajustan-

do, mediante un estudio cuantitativo, unas determinadas ppm de Bi a una cierta lectura. Contenidos crecientes de Cu, leídos en esa misma longitud de onda, dan unas lecturas directamente proporcionales a su nivel de concentración.

Mediante un ejemplo, se podría explicar de la siguiente manera:

Ajustando 2 ppm de Bi = 300 mV,
las lecturas obtenidas para contenidos crecientes de Cu son las siguientes:

10 ppm de Cu = 12 mV

50 ppm de Cu = 60 mV

100 ppm de Cu = 120 mV

A partir de estos datos podemos saber las ppm de Bi a las cuales equivalen 100 ppm de Cu, es decir, 100 ppm Cu $\langle \rangle$ 0,8 ppm Bi.

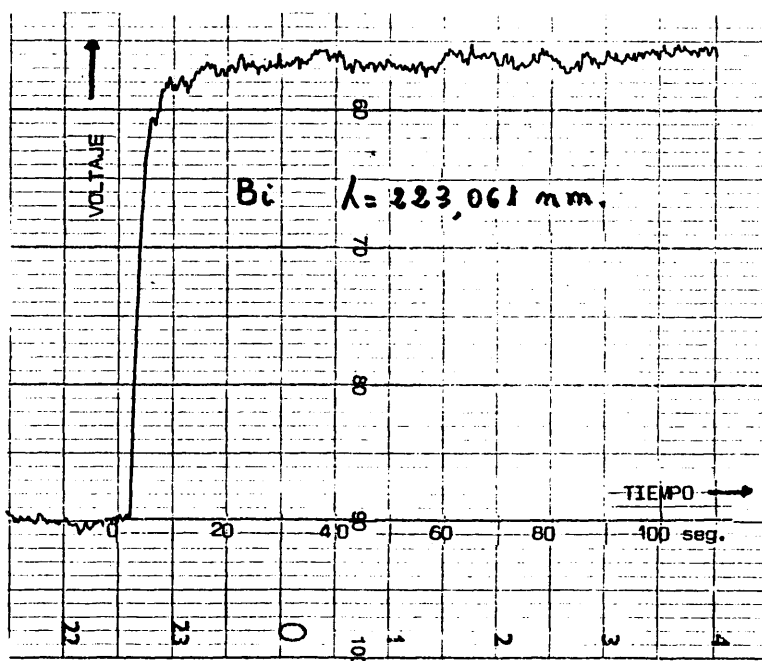
Así pues y resumiendo este detallado estudio de las líneas analíticas del Bi, la línea 223,061 nm es la que en principio se nos presenta con una buena relación pico/fondo y con unos fondos espectrales perfectamente definidos y localizados su origen.

Se ha comprobado de una manera cuantitativa estas apreciaciones cualitativas, perfilando el pico de emisión máxima del Bi y efectuando en él las medidas correspondientes, habiéndose confirmado lo observado gráficamente en el registro 9.

Si la muestra a analizar contiene Cu, es preciso efectuar una determinación de este elemento en $\lambda = 223,040$ nm y buscar la equivalencia en Bi de la respuesta obtenida, teniendo en cuenta la relación:

100 ppm Cu $\langle \rangle$ 0,8 ppm Bi

El registro adjunto recoge la emisión instantánea, en función del tiempo, de la línea 223,061 nm, y en él se observa la estabilidad de emisión de dicha línea.



5.5.3 - Límites de detección

Se han calculado los límites de detección de la misma manera que en los casos anteriores, siendo los valores encontrados los siguientes:

Medio	Límite de detección
H ₂ O	0,02 ppm
1 g Pb/100 ml	0,02 ppm
5 g Pb/100 ml	0,05 ppm
Proceso DDCNa	0,02 ppm

5.5.4 - Calibración e intervalos de trabajo

La calibración se ha realizado con un solo término. El término de referencia se prepara mediante una solución conteniendo 1 ó 5 g de Pb lo más puro posible, a poder ser exento de Bi, en 100 ml. El término de referencia se realiza añadiendo las ppm de Bi convenientes sobre 1 ó 5 g del mismo Pb, en 100 ml.

Con los límites de detección y la estabilidad de la respuesta, obtenidos en los apartados anteriores, los intervalos de trabajo fijados para la determinación del Bi a partir de soluciones directas, son los siguientes:

Muestra	ppm de Bi en la muestra
1 g/100 ml	> 2
5 g/100 ml	1 - 5

En el apéndice I se describe el proceso de separación de los dietilditiocarbamatos con tetracloruro de carbono, y se detalla la calibración, indicando los intervalos de trabajo establecidos.

5.6 - Selenio

El selenio, al igual que el telurio, son unos elementos que se emplean muy frecuentemente en la industria química, sobre todo en la del ácido sulfúrico. Los tubos de plomo puro empleados en dicha fabricación presentan una excelente resistencia a la corrosión por el ácido sulfúrico. Si bien las impurezas, aunque sean en pequeñas proporciones, disminuyen esta resistencia, el hecho de adicionar al plomo determinadas cantidades de selenio o telurio la aumentan considerablemente.

La determinación de selenio no está todavía suficientemente elaborada y se encuentra en vías de desarrollo. De acuerdo con las directrices de trabajo marcadas por el Comité Europeo para el Desarrollo del Plomo, los niveles de concentración determinables en selenio están comprendidos entre 1 y 100 ppm.

5.6.1 - Selección de líneas analíticas

Las líneas analíticas consideradas han sido las siguientes:

Se I (nm)

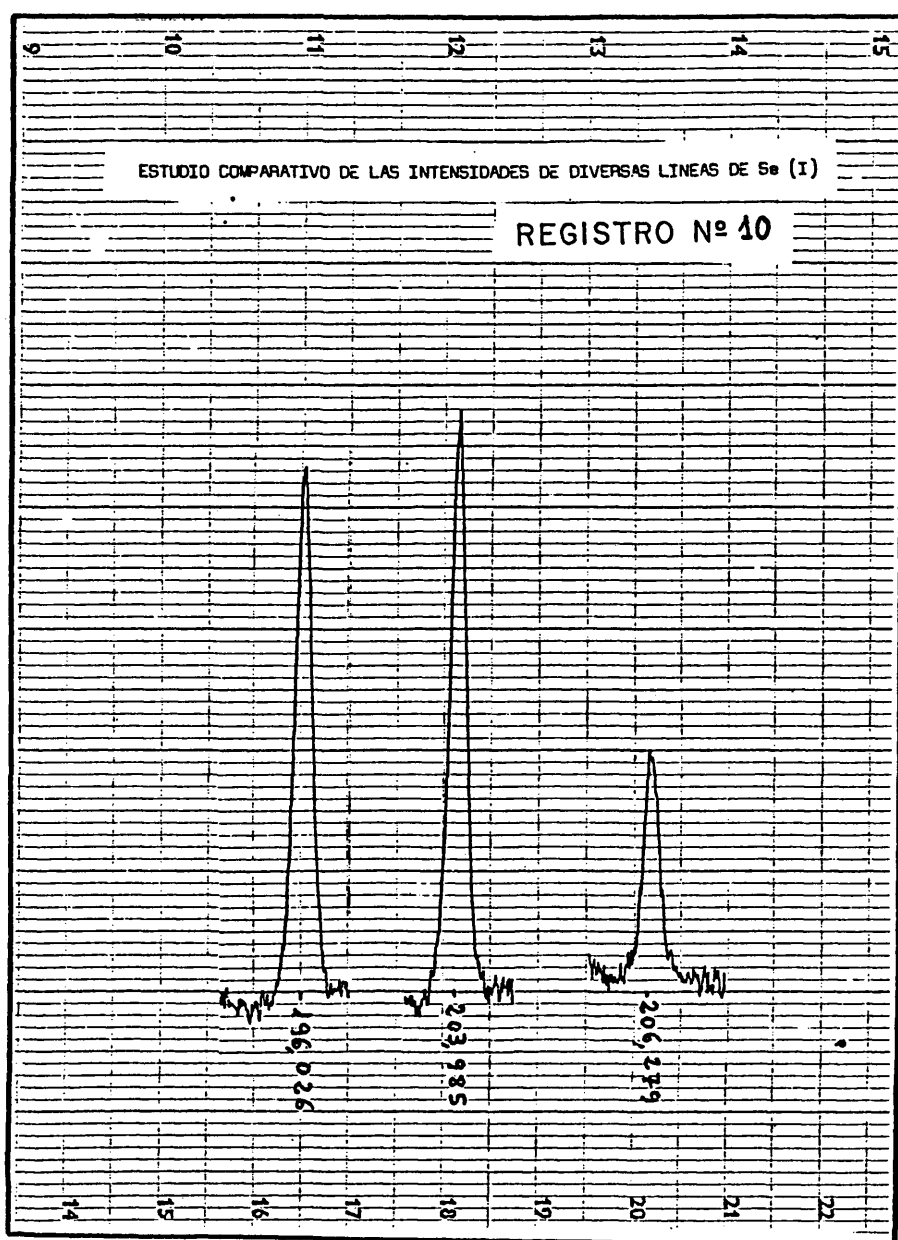
196,026

203,985

206,279

En el registro 10 aparecen las emisiones correspondientes a 10 ppm de Se en el entorno de las longitudes de onda mencionadas. En él se pueden comparar entre sí las sensibilidades de las 3 líneas, ya que las condiciones operatorias han sido las mismas en todo el registro.

Existen, además, otras líneas de Se que no aparecen en este registro, por ser de menor sensibilidad y no haberse podido detectar con las mismas condiciones operatorias. Estas



líneas son:

<u>Se I (nm)</u>
199,511
207,479

5.6.2 - Estudio de interferencias

En el registro 11 se recogen las emisiones correspondientes a 10 ppm de Se y a soluciones conteniendo el plomo base y el resto de los posibles elementos presentes. Se ha recogido así mismo la emisión correspondiente a 1000 ppm de Mn para ver la posible interferencia de este elemento en el caso de que se trabaje con enriquecimiento previo mediante precipitación por arrastre con MnO_2 .

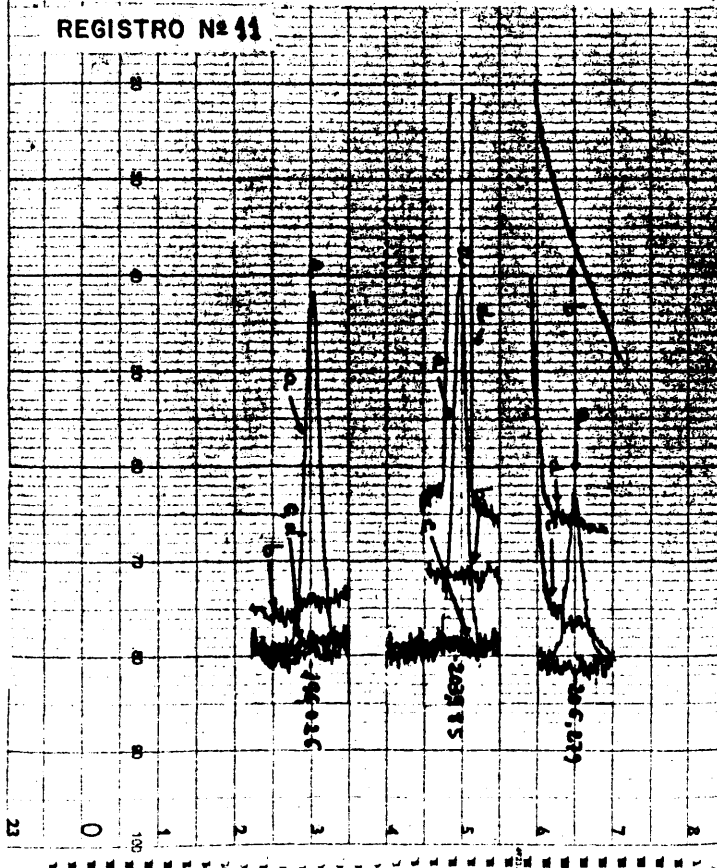
Haciendo un estudio detallado del registro, se llega a las siguientes conclusiones:

- La línea 206,279 nm, además de corresponder a la línea de menor sensibilidad, su pico de emisión máxima está totalmente ocluido por el fondo de emisión de la solución de plomo (solución b). Además se encuentra parcialmente afectada por el fondo que le proporciona la línea 206,191 nm de Zn II. Cuando se vaya a emplear la precipitación del Se por arrastre con MnO_2 , el Mn también interfiere en la línea que nos ocupa (solución d).
- La línea 203,985 nm es de una buena sensibilidad, pero se encuentra totalmente interferida por la solución de manganeso y, por tanto, no es válida en el caso de que se emplee la precipitación del Se por arrastre con MnO_2 .
- La línea 196,026 nm presenta una sensibilidad buena y no apunta interferencias por parte de los elementos habitualmente presentes en este tipo de materiales. Únicamente se ha

901 / Emissiones correspondientes a:

- a - 10 ppm de Se
b - 1 g de Pb/100 ml
c - 10 ppm de As, Sb, Sn, Bi, Te, Tl, Fe, Cu, Zn, Cd, Ni, U, Co, Mn, K y Ag
d - 1.000 ppm de Mn

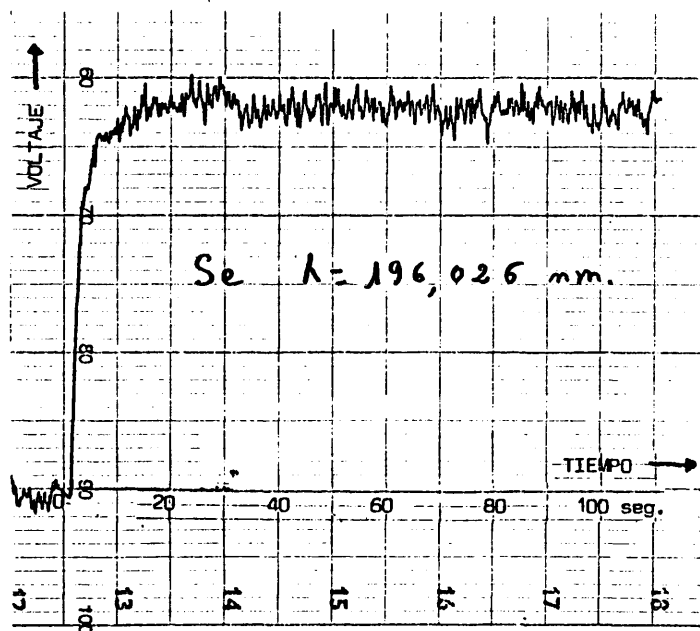
REGISTRO № 41



de tener en cuenta el fondo espectral debido al plomo.

Para confirmar este hecho se ha seleccionado el pico de máxima emisión correspondiente a la línea 196,026 nm, y se han efectuado en él las medidas cuantitativas oportunas, ratificándose lo observado gráficamente en el registro 11.

El registro adjunto recoge la estabilidad de la emisión de la línea 196,026 nm, en función del tiempo.



5.6.3 - Límites de detección

Al igual que en los casos anteriores, se ha procedido a fijar el límite de detección, siendo los valores encontrados los siguientes:

Medio	Límite de detección
H ₂ O	0,03 ppm
1 g Pb/100 ml	0,03 ppm
5 g Pb/100 ml	0,05 ppm
Proceso MnO ₂	0,03 ppm

5.6.4 - Calibración e intervalos de trabajo

Al igual que en los apartados similares anteriores, se ha efectuado la calibración fijando el término "cero" y un punto de la curva. Dicho término "cero" se prepara con una solución que contenga 1 ó 5 g en 100 ml de un plomo puro exento de Se.

El término de la curva se prepara con la misma cantidad de plomo base que la del término "cero", al que se le han añadido las ppm de Se correspondientes.

A la vista de los límites de detección y de la estabilidad de la respuesta, según se recoge en los apartados anteriores, los intervalos de trabajo fijados para la determinación del Se mediante el empleo de soluciones directas, son los siguientes:

Muestra	ppm Se en la muestra
1 g/100 ml	> 3
5 g/100 ml	1 - 5

En el apéndice I se describe el proceso de enriquecimiento con MnO₂ y se detalla la calibración, indicando los intervalos de trabajo establecidos.

5.7 - Teluro

El teluro es un elemento que ocasionalmente se encuentra formando parte de las impurezas de los minerales de plomo, especialmente de la galena.

Se emplea para aumentar la resistencia y mejorar las propiedades de los tubos y láminas de plomo puro utilizados en la industria química (cámaras de plomo, células electrolíticas, etc.).

Los métodos analíticos utilizados para su determinación se encuentran en la actualidad en vías de desarrollo.

Al igual que el selenio, los niveles de concentración determinables, según las directrices marcadas por el Comité Europeo para el Desarrollo del Plomo, están comprendidos entre 1 y 100 ppm.

5.7.1 - Selección de líneas analíticas

Se han considerado las siguientes líneas analíticas:

Te I (nm)

214,281

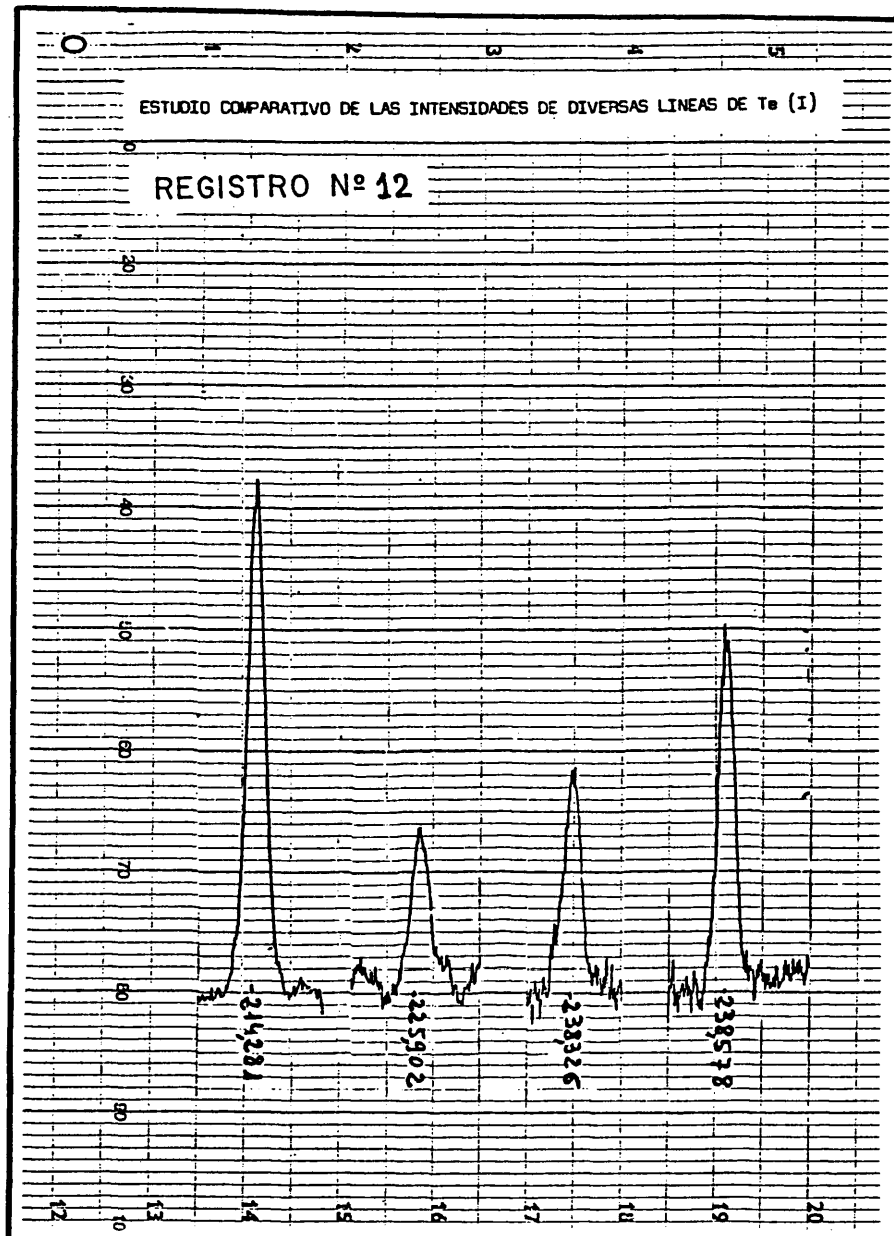
225,902

238,326

238,578

El registro 12 muestra un estudio comparativo de las intensidades de las longitudes de onda mencionadas. Las sensibilidades son comparables, pues las condiciones operatorias han sido las mismas en todo el registro.

Existe, además, otro conjunto de líneas analíticas de Te de menor sensibilidad, que no se han registrado por no haberse podido detectar con las mismas condiciones operatorias. Estas líneas son las siguientes:



Te I (nm)

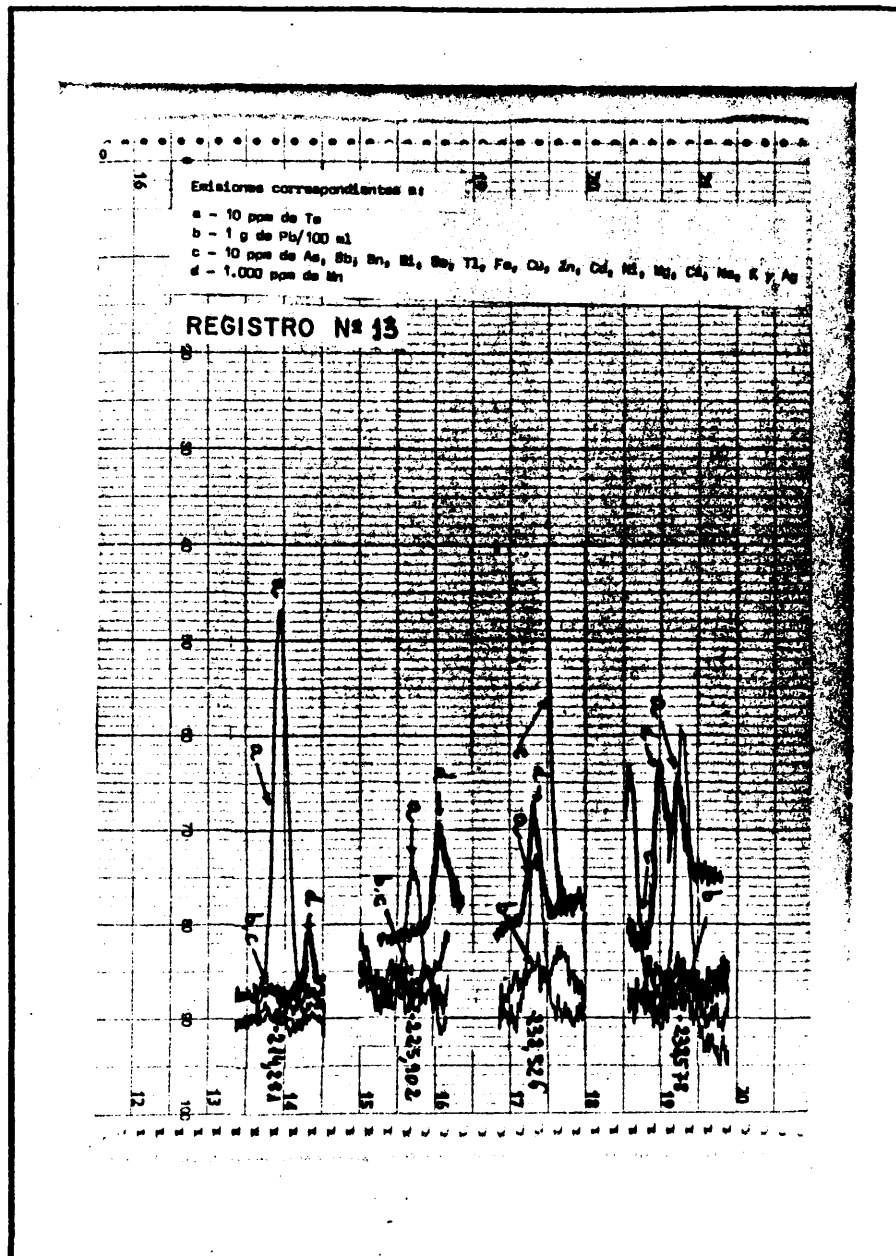
199,418
200,202
208,116
214,725
225,548
226,555

5.7.2 - Estudio de interferencias

En el registro 13 se recogen las emisiones correspondientes a 10 ppm de Te, al plomo base y al resto de los elementos posiblemente presentes en la muestra. Así mismo se ha registrado la emisión correspondiente a 1000 ppm de Mn para ver su posible interferencia cuando se utiliza el método de precipitación por arrastre con MnO₂ para la determinación del Te.

Haciendo un estudio detallado del registro se llega a las siguientes conclusiones:

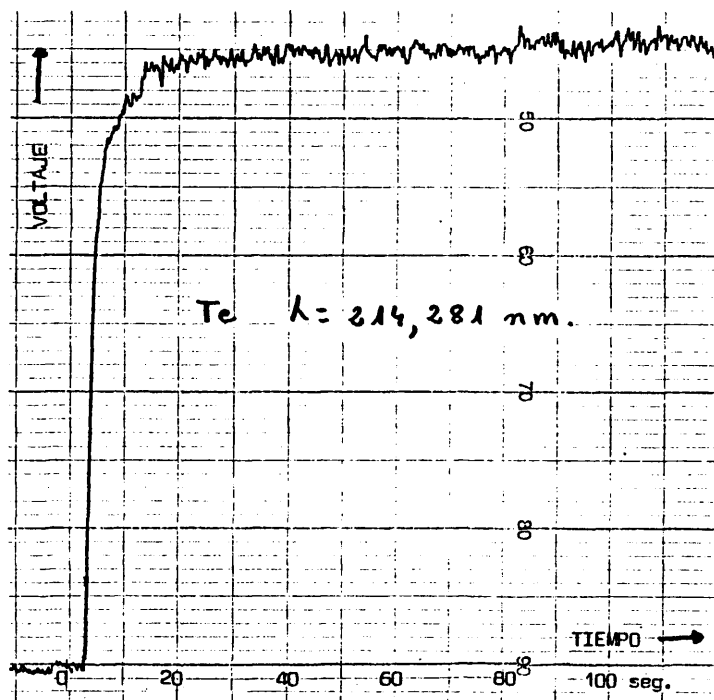
- La línea 225,902 nm es la que corresponde a menor sensibilidad, además de encontrarse afectada por un elevado fondo espectral debido a la solución de Mn.
- La línea 238,326 nm está totalmente interferida por la línea 238,324 nm de Fe. Además, el fondo de emisión de la solución de Mn interfiere totalmente el pico del Te, por lo que tampoco la hace apta para su determinación cuando se emplea la precipitación del mismo por arrastre con MnO₂.
- La línea 238,578 nm es de mejor sensibilidad que las anteriores, mas no es válida si empleamos como procedimiento operativo la variante de la precipitación por arrastre con MnO₂, ya que esta solución interfiere totalmente el máximo de emisión del Te.



- La línea 214,281 nm es de una excelente sensibilidad y no presenta interferencias por parte de los elementos habituales en este tipo de materiales. Sin embargo, los fondos espectrales han de tenerse en cuenta, ya que son un poco más elevados que el correspondiente a la solu-ción teórica de Te (solución a).

Para confirmar estas apreciaciones cualitativas observadas en el regis-tro 13, se ha perfilado el pico de emisión de la línea 214,281 nm y se han efectuado las medidas cuantitativas correspondientes, ratificándose lo observado anteriormente.

El registro adjunto recoge la emisión instantánea de la línea de Te 214,281 nm, en función del tiempo, y en él puede observarse su estabi-lidad.



5.7.3 - Límites de detección

Se han establecido los límites de detección de la misma manera que en los casos anteriores, y los valores encontrados han sido los siguientes:

Medio	Límite de detección
H ₂ O	0,03 ppm
1 g Pb/100 ml	0,03 ppm
5 g Pb/100 ml	0,05 ppm
Proceso MnO ₂	0,03 ppm

5.7.4 - Calibración e intervalos de trabajo

La calibración se ha efectuado fijando un término "cero" y un punto cualquiera de la curva. El término "cero" se prepara con una solución que contenga 1 ó 5 g de un plomo puro exento de Te, en 100 ml, y el término de la curva se prepara añadiendo las ppm de Te correspondientes sobre 1 ó 5 g del mismo plomo, en 100 ml.

Con los límites de detección obtenidos en el apartado anterior y a la vista de la estabilidad de la respuesta, los intervalos de trabajo para la determinación del Te cuando se emplean soluciones directas, son los siguientes:

Muestra	ppm de Te en la muestra
1 g/100 ml	> 3
5 g/100 ml	1 - 5

En el apéndice I se describe el proceso de enriquecimiento con MnO₂ y se detalla la calibración, indicando los intervalos de trabajo establecidos.

5.8 - Talio

El talio es un elemento que a veces se encuentra como impureza en los minerales de plomo. Su metodología se halla hoy día en vías de desarrollo y el control de este elemento se realiza de una manera excepcional. No obstante, el Subcomité Analítico del Comité Europeo para el Desarrollo del Plomo, después de una encuesta realizada en diferentes países, lo ha recomendado en la tabla de elementos de interés en los plomos puros.

Los niveles de concentración determinables los ha establecido el citado Subcomité entre 1 y 100 ppm.

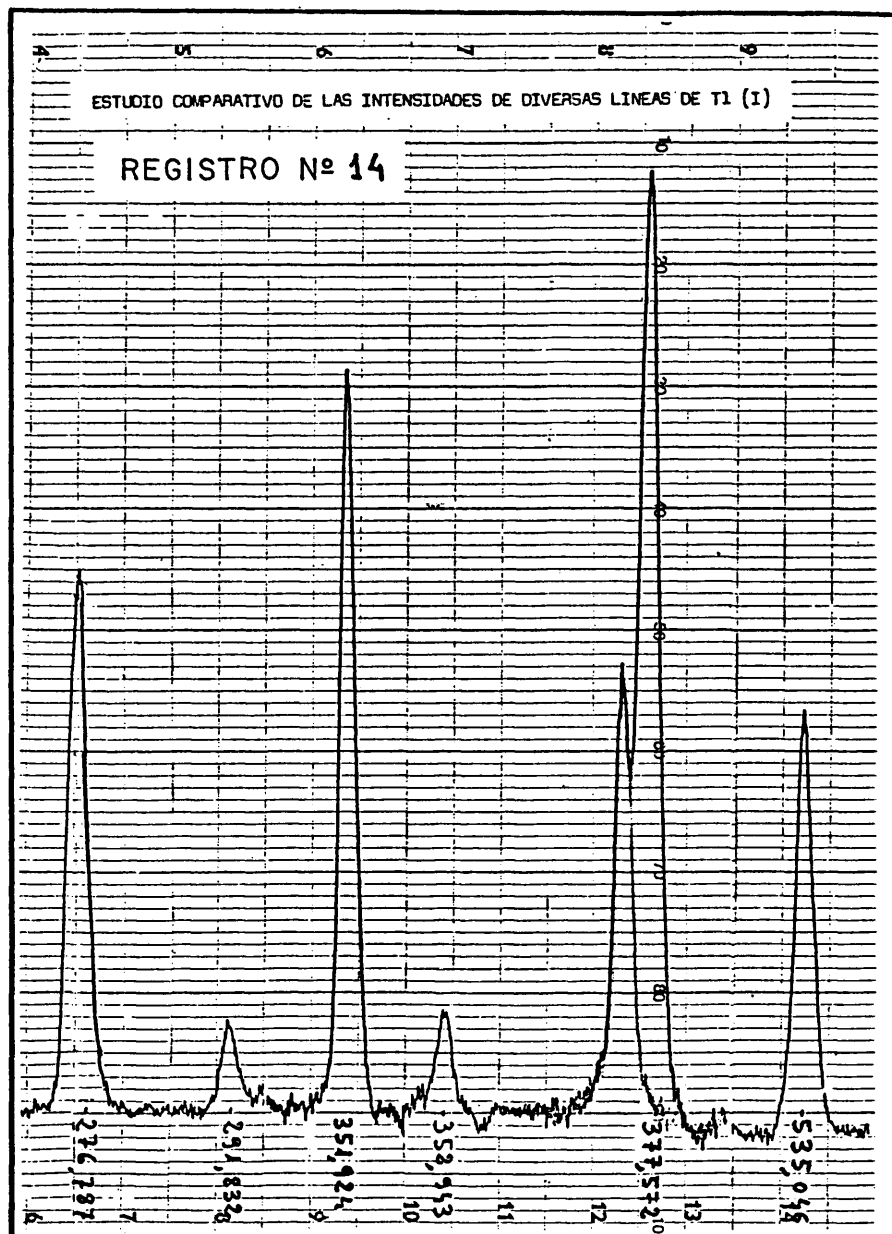
5.8.1 - Selección de líneas analíticas

Las líneas analíticas consideradas han sido las siguientes:

<u>Tl I (nm)</u>
276,787
291,832
351,924
352,943
377,572
535,046

En el registro 14 se recogen las emisiones correspondientes a 10 ppm de Tl en el entorno de las citadas longitudes de onda. Las condiciones operatorias han sido idénticas para todas ellas, y únicamente en $\lambda = 377,572$ nm aparece registrada, junto con las 10 ppm de Tl, la emisión de la solución de lavado (agua destilada), con objeto de poder discernir el pico de emisión máxima debido al Tl.

Existen, además, otras líneas analíticas de Tl de muy escasa sensibilidad, en las que, bien el ruido de fondo es muy



elevado, o bien no se han podido detectar con las condiciones operatorias de las longitudes de onda del Tl antes mencionadas. Estas líneas son las siguientes:

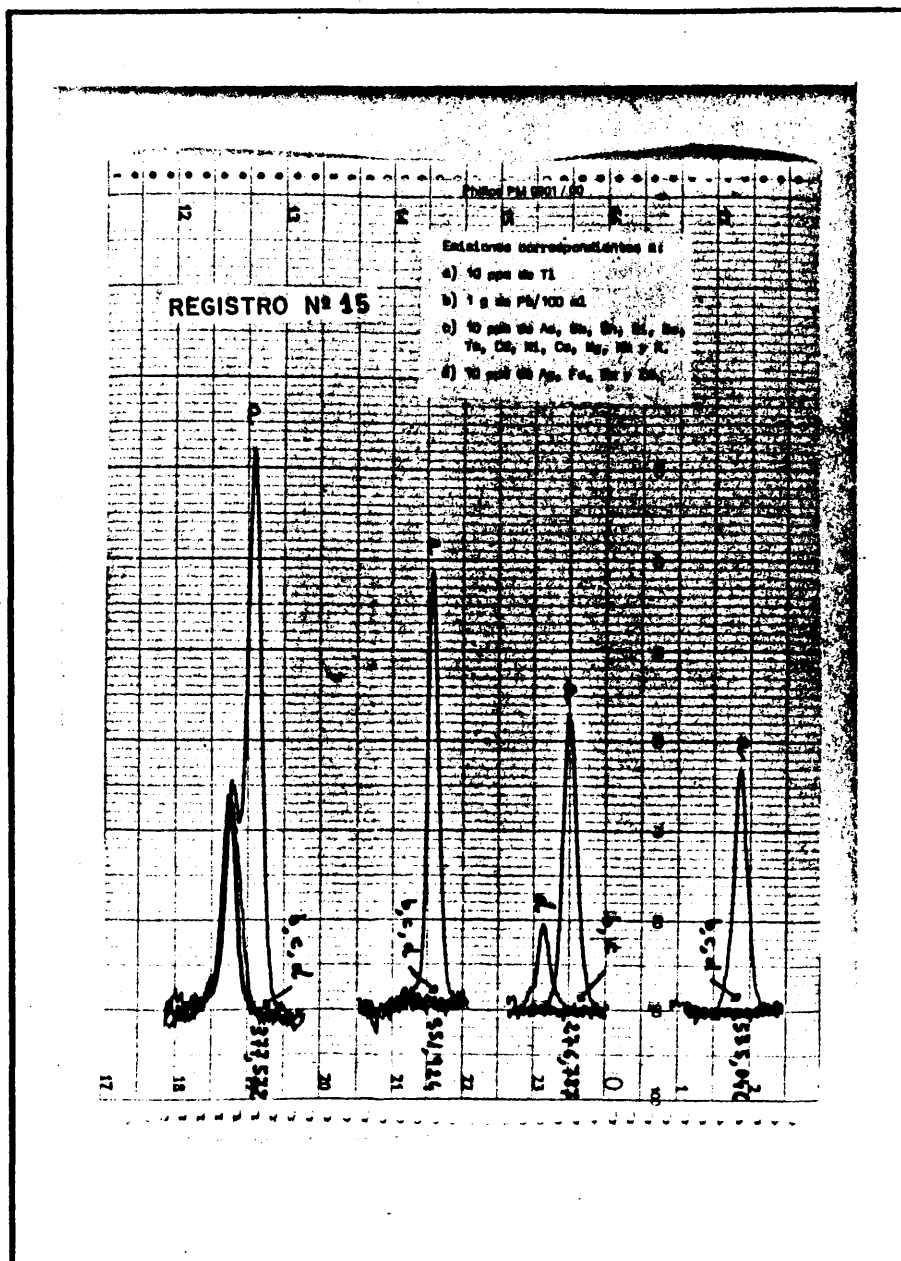
<u>Tl II (nm)</u>	<u>Tl I (nm)</u>
190,864	223,782
	237,969
	258,014
	276,787
	291,832
	322,975
	351,924
	377,572

5.8.2 - Estudio de interferencias

En el registro 15 se recogen las emisiones correspondientes a 10 ppm de Tl y a soluciones conteniendo el plomo base y el resto de los elementos posiblemente presentes.

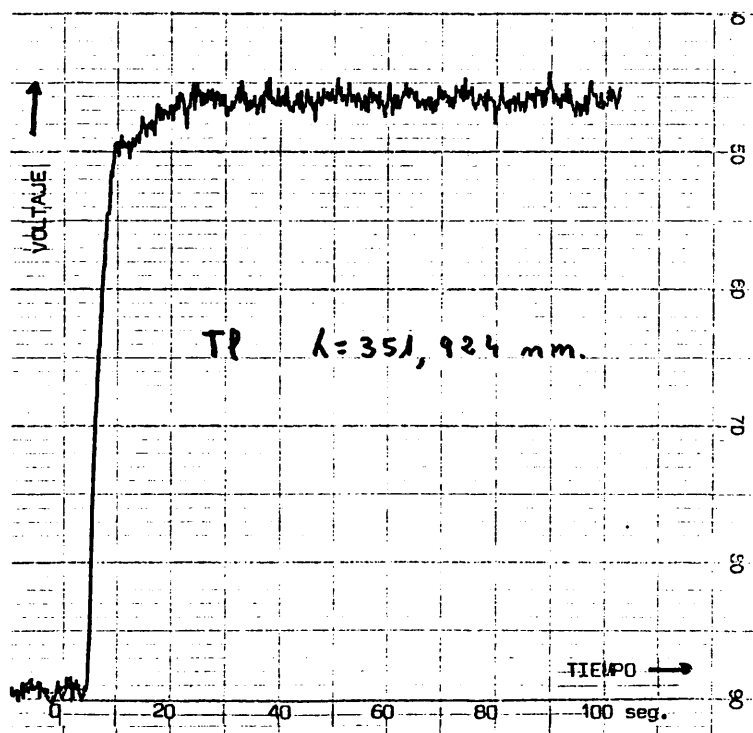
Haciendo un estudio detallado del registro 15 se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- La línea 377,572 nm es de una excelente sensibilidad, pero al estar solapado parcialmente el pico de máxima emisión del Tl, con una banda propia de la región espectral, hace que sea muy crítica la localización exacta del máximo de emisión del Tl.
- La línea 276,787 nm es de menor sensibilidad que la anterior y, además, se encuentra interferida en parte por la cercana línea del Fe (276,752 nm).
- Las líneas 535,046 nm y 351,924 nm presentan unas buenas características para la determinación del Tl en plomos, ya que, además de tener una buena relación señal/ruido, no se ven interferidas por los elementos habi -



tualmente presentes en estos materiales. Por tener mayor sensibilidad la línea 351,924 nm, es por lo que se ha perfilado el pico de emisión máxima en esta longitud de onda y se han efectuado en ella las medidas cuantitativas correspondientes, que han confirmado lo observado gráficamente en el registro.

En el registro adjunto se recoge la emisión instantánea en función del tiempo, y en él puede apreciarse la estabilidad de la emisión presentada por esta línea.



5.8.3 - Límites de detección

Se han calculado los límites de detección al igual que en los casos anteriores, siendo los valores encontrados los siguientes:

Medio	Límite de detección
H ₂ O	0,03 ppm
1 g Pb/100 ml	0,03 ppm
5 g Pb/100 ml	0,05 ppm
Proceso NO ₃ ⁻	0,03 ppm

5.8.4 - Calibración e intervalos de trabajo

Para efectuar la calibración se prepara un término "cero" y un punto cualquiera de la curva. Para el término "cero" se emplea una solución que contenga 1 ó 5 g en 100 ml, de un plomo puro exento de Tl, y el término de la curva se prepara mediante la adición de las ppm de Tl correspondientes sobre 1 ó 5 g del mismo plomo, en 100 ml.

Teniendo en cuenta los límites de detección expuestos en el apartado anterior, así como la estabilidad de la respuesta, los intervalos de trabajo fijados para la determinación del Tl cuando se emplean soluciones directas, son los siguientes:

Muestra	ppm Tl en la muestra
1 g/100 ml	> 3
5 g/100 ml	1 - 5

En el apéndice I se describe el proceso de enriquecimiento de la solución mediante el cual se separa el plomo por cristalización, en forma de nitrato. Igualmente se detalla la calibración, indicando los intervalos de trabajo establecidos.

5.9 - Plata

La plata es un elemento que se controla sistemáticamente en los plomos.

En el afino del plomo que se obtiene a partir del mineral (generalmente es la galena, que siempre es argentífera en mayor o menor grado), los procedimientos de separación de la plata se basan en los diferentes grados de afinidad entre el plomo y ciertas impurezas (Ag, Cu, As), por un determinado metal que se adiciona previamente al plomo argentífero.

La plata se emplea para mejorar las propiedades del plomo puro utilizado en la fabricación de láminas para el revestimiento de las cámaras de plomo.

Los contenidos normales de plata en plomos puros están comprendidos entre 1 y 10 ppm.

Contenidos de plata superiores a 10 ppm afectan a las propiedades del plomo, aumentando considerablemente su dureza.

No obstante, haciendo uso de las tablas del Subcomité Analítico del Comité Europeo para el Desarrollo del Plomo, así como de las nuevas corrientes de aplicación de los plomos puros, los niveles de concentración determinables más generalizados están comprendidos entre 1 y 100 ppm de plata.

5.9.1 - Selección de líneas analíticas

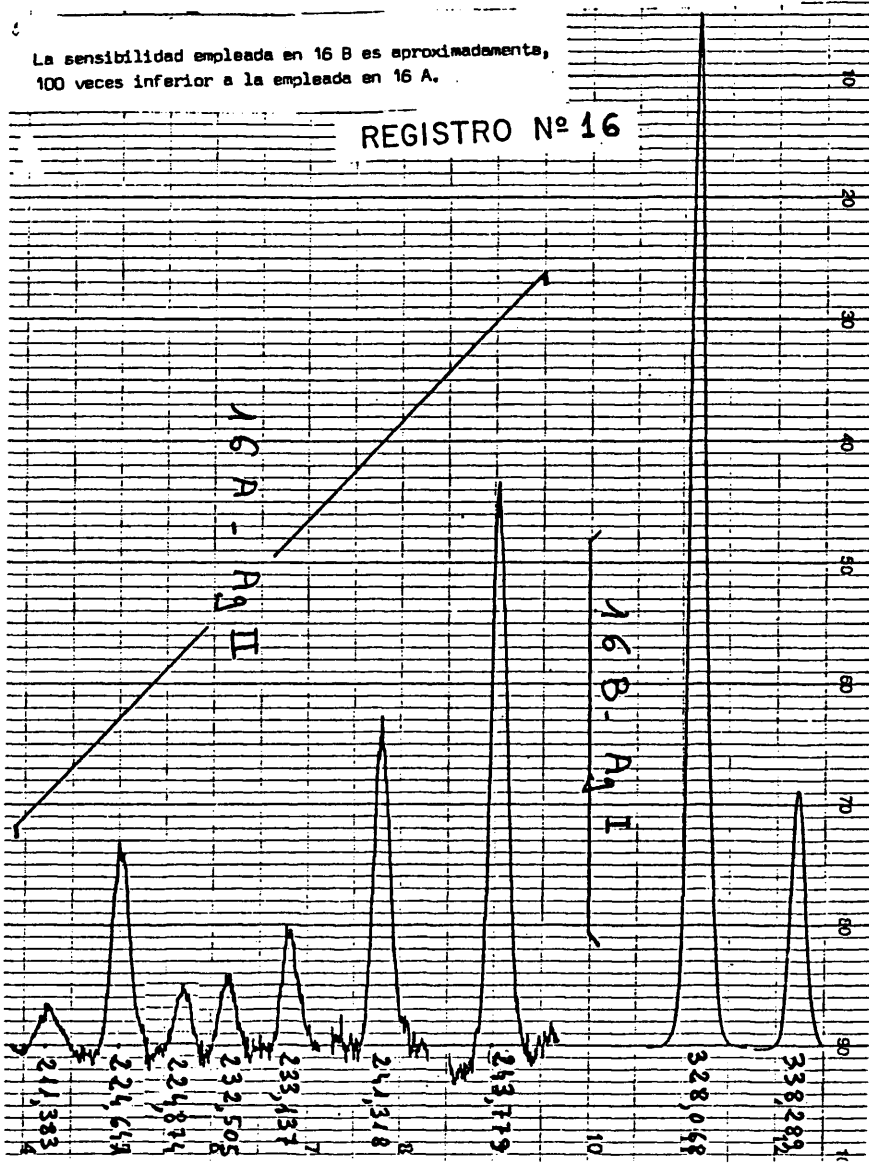
Se han considerado las siguientes líneas analíticas:

<u>Ag II (nm)</u>	<u>Ag I (nm)</u>
211,383	328,068
224,641	338,289
224,874	
232,505	
233,137	
241,318	
243,779	

ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS INTENSIDADES DE DIVERSAS LINEAS DE Ag (I) y Ag (II)

La sensibilidad empleada en 16 B es aproximadamente,
100 veces inferior a la empleada en 16 A.

REGISTRO Nº 16



El registro 16 muestra el estudio comparativo de las intensidades de las longitudes de onda mencionadas. La sensibilidad empleada para las líneas de Ag I es, aproximadamente, 100 veces menor que la utilizada para las líneas de Ag II.

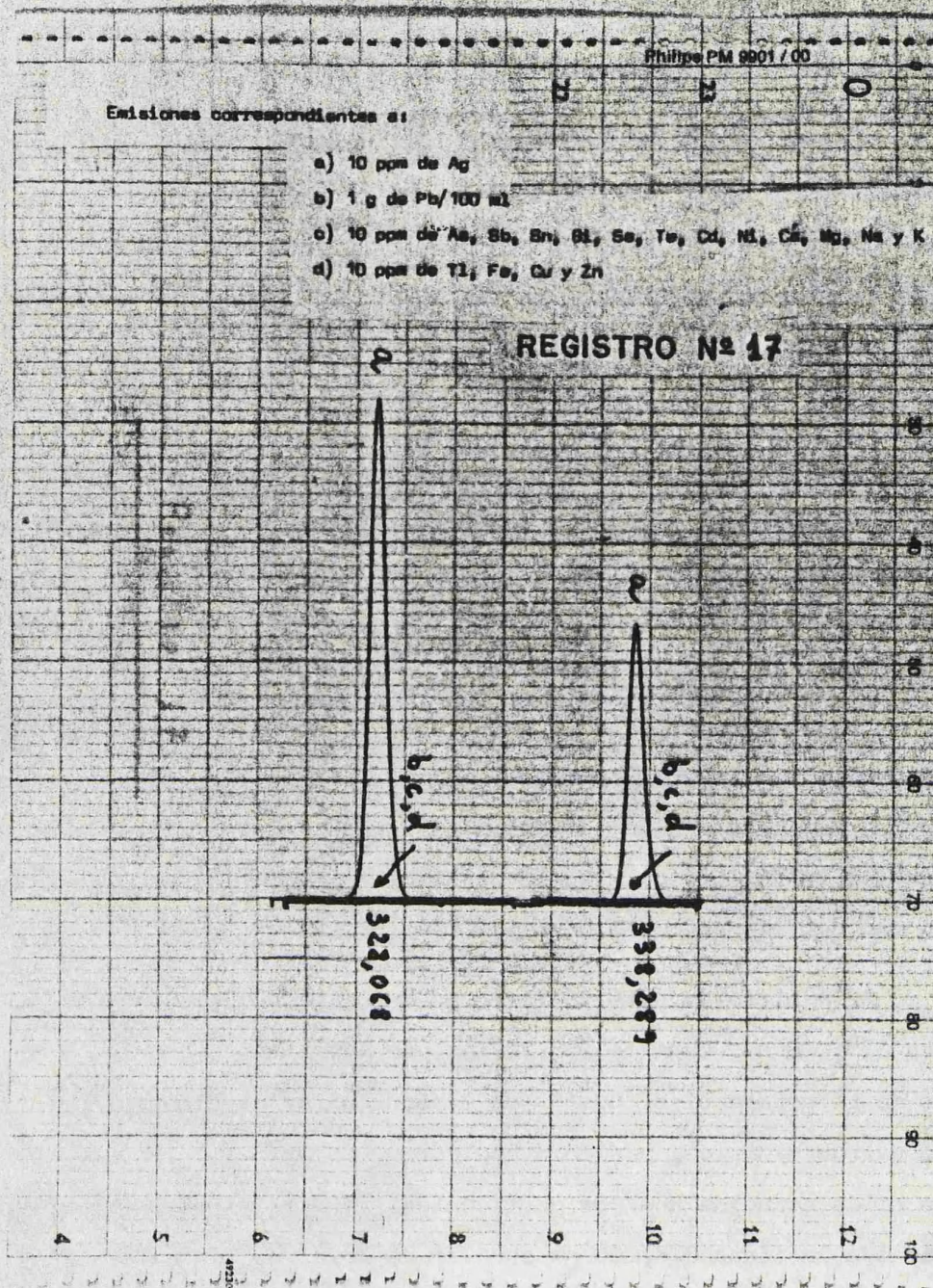
Al ser de una mayor sensibilidad las líneas de emisión correspondientes a Ag I, vamos a centrar los estudios pertinentes en estas líneas, ya que con ellas podremos obtener más fácilmente el objetivo de nuestro trabajo, es decir, bajos límites de detección y, por lo tanto, bajos niveles de concentración determinables en la muestra.

Existen otras líneas de Ag que no se han podido registrar con estas condiciones operatorias. Estas líneas son: 546,548 nm y 520,906 nm.

5.9.2 - Estudio de interferencias

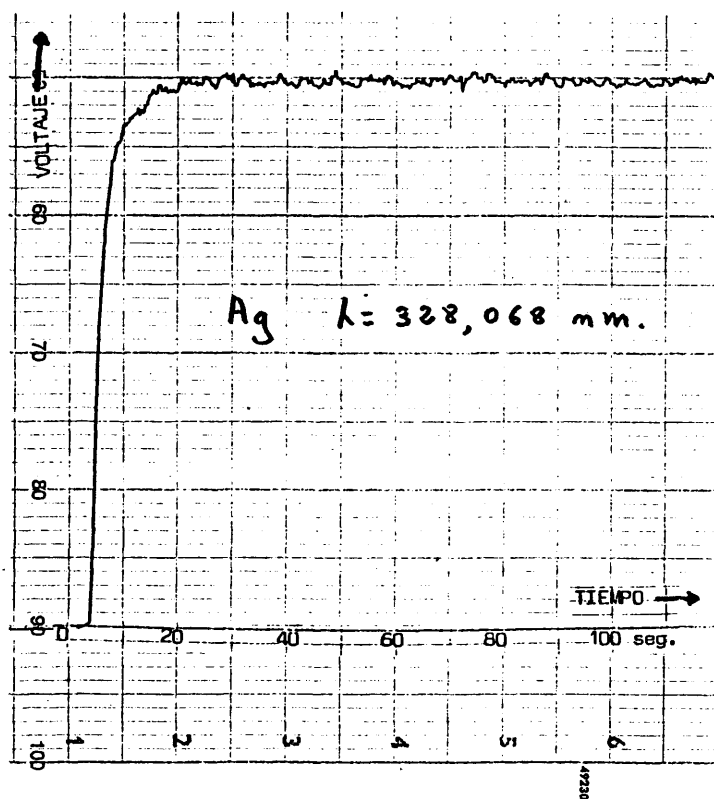
En el registro 17 se recogen las emisiones correspondientes a 10 ppm de Ag y a soluciones conteniendo el plomo base y el resto de los posibles elementos presentes. Como se ha indicado en el apartado anterior, el estudio de las interferencias se ha centrado en las dos líneas de Ag de mayor sensibilidad.

A la vista de este registro puede observarse que, tanto la línea 328,068 nm, como la 338,289 nm, se presentan libres de todo tipo de interferencias, además de ofrecer unas relaciones señal/ruido extraordinarias, pudiendo emplearse, en principio, cualquiera de ellas para los ensayos pertinentes. No obstante, se ha seleccionado la línea 328,068 nm por ser de mayor sensibilidad.



Todas estas apreciaciones se han confirmado de una manera cuantitativa, perfilando el pico de emisión máximo de la línea 328,068 nm, y efectuando en él las medidas correspondientes.

En el registro adjunto se recoge la emisión instantánea, en función del tiempo, de la línea 328,068 nm, y en él puede comprobarse su estabilidad e emisión.



5.9.3 - Límites de detección

Al igual que en los elementos precedentes, se han calculado los límites de detección, siendo los valores encontrados los siguientes:

Medio	Límite de detección
H ₂ O	0,01 ppm
1 g Pb/100 ml	0,01 ppm
5 g Pb/100 ml	0,02 ppm
Medio DDCNa	0,01 ppm

5.9.4 - Calibración e intervalos de trabajo

La calibración se ha efectuado fijando un término "cero" y un punto cualquiera de la curva. El término "cero" se prepara a partir de 1 ó 5 g de plomo puro, exento de Ag, en 100 ml, y el término de la curva se realiza añadiendo las ppm de Ag convenientes sobre 1 ó 5 g del mismo plomo, en 100 ml.

Con los límites de detección dados en el apartado anterior y la estabilidad de la respuesta vista anteriormente, los intervalos de trabajo fijados para la determinación de la Ag cuando se trabaja con soluciones directas, son los siguientes:

Muestra	ppm de Ag en la muestra
1 g/100 ml	> 1
5 g/100 ml	0,4- 2

En el apéndice I se describe el proceso de enriquecimiento por separación de los dietilditiocarbamatos de Ag, con tetracloruro de carbono. Igualmente se detalla la calibración, indicando los intervalos de trabajo establecidos.

5.10 - Cobre

La separación del cobre de un plomo obtenido a partir de un mineral, es la primera operación de afino que se realiza en todo proceso de purificación de dicho metal base.

Estos procesos se basan en la diferencia de afinidad entre el plomo y ciertas impurezas, por el azufre. Concretamente, en el caso que nos ocupa, el azufre es más afín por el cobre que por el plomo.

Es conocido el hecho de que, contenidos de cobre superiores a 10 ppm, aumentan considerablemente la dureza del plomo.

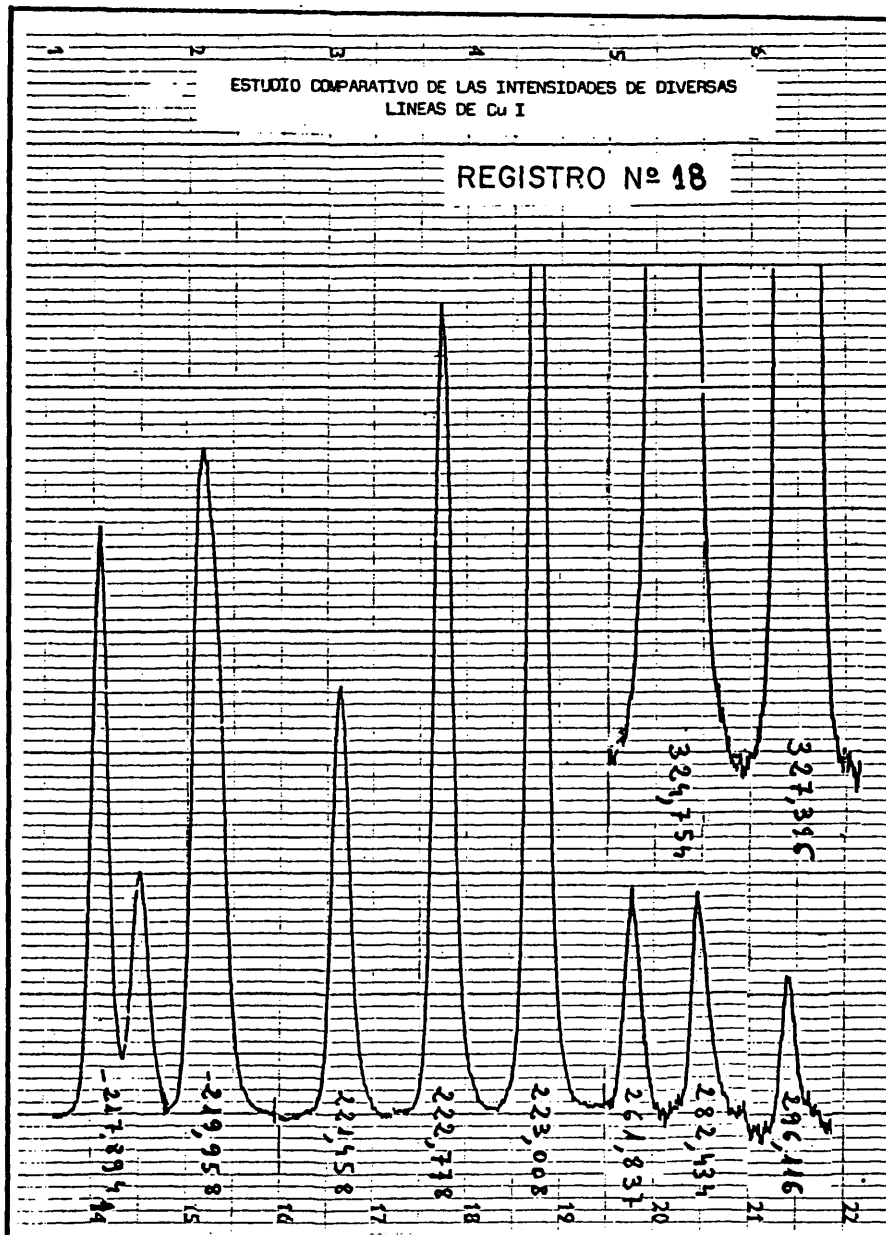
El cobre es un elemento que se controla en los plomos desde hace mucho tiempo, y, a pesar de ello, es sumamente interesante la mejora de su metodología, en cuanto a precisión y sensibilidad se refiere.

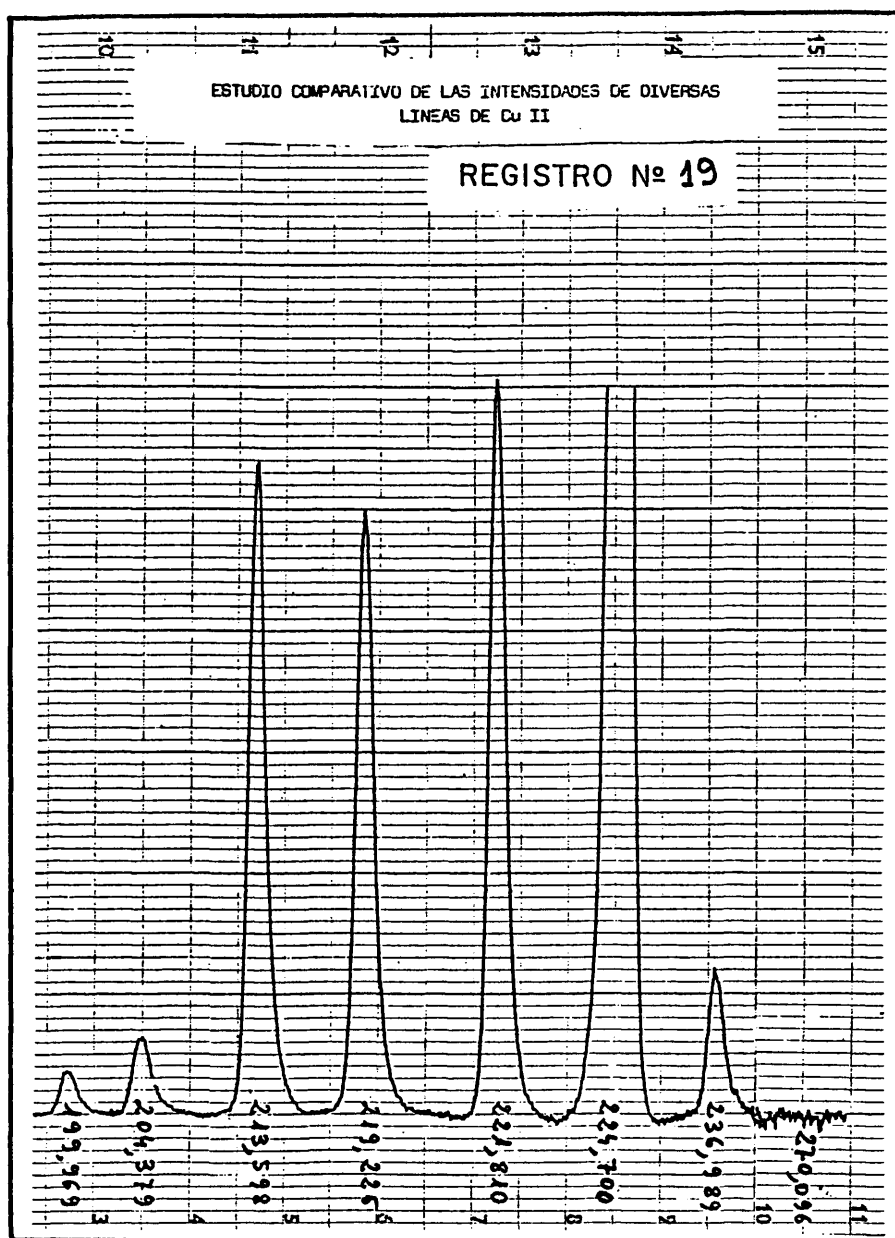
El contenido máximo de cobre que garantiza la buena calidad de un plomo, es de 10 ppm, y los niveles de concentración determinables establecidos por el Comité Europeo para el Desarrollo del Plomo, han sido fijados entre 1 y 100 ppm.

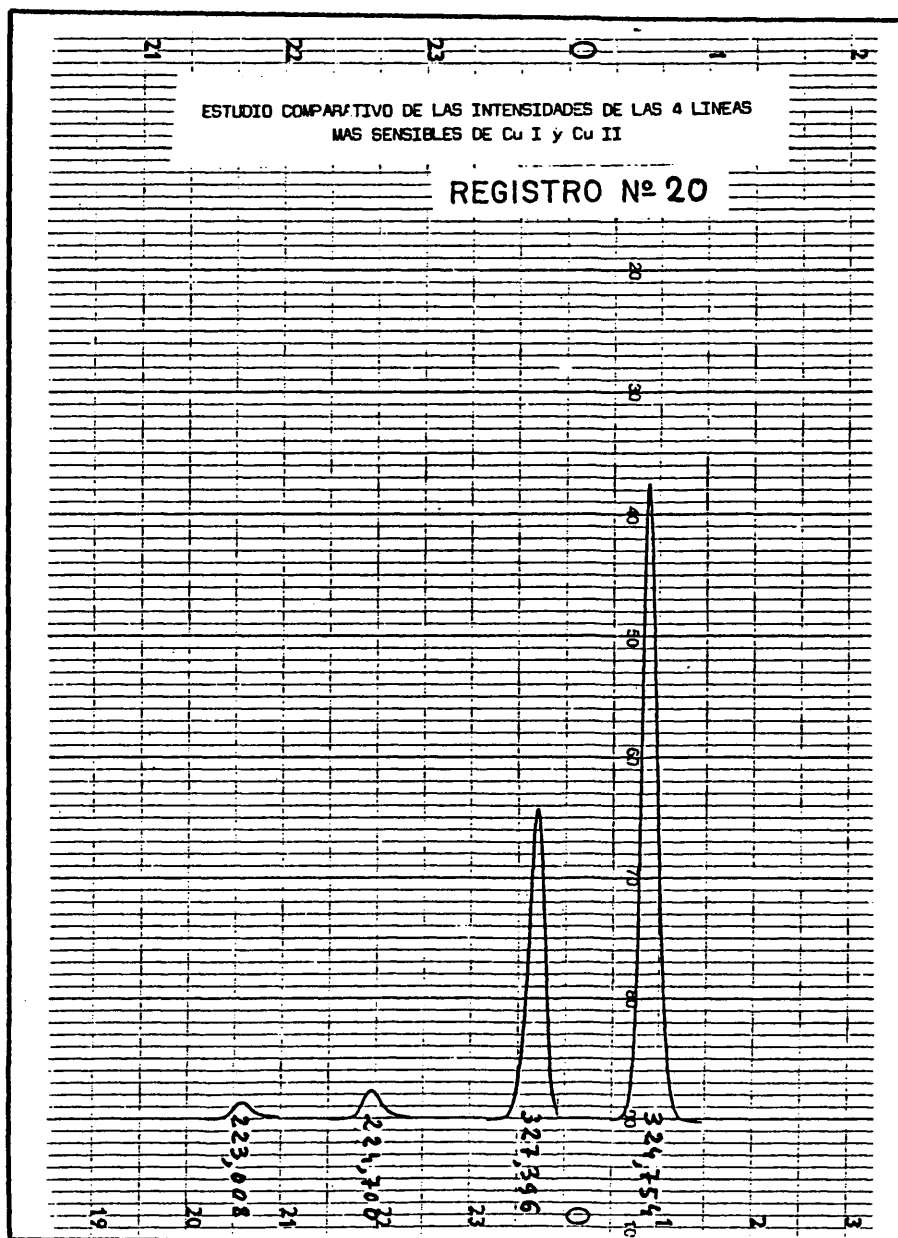
5.10.1 - Selección de líneas analíticas

Las líneas analíticas tomadas en consideración han sido las siguientes:

<u>Cu I (nm)</u>	<u>Cu II (nm)</u>
217,894	199,969
219,958	204,379
221,458	213,598
222,778	219,226
223,008	221,810
261,837	224,700
282,434	236,989
296,116	270,096
324,754	
327,396	







En los registros 18 y 19 se recogen las emisiones correspondientes a 10 ppm de Cu en el entorno de las citadas longitudes de onda. En ellos se pueden comparar las distintas sensibilidades de dichas líneas, ya que las condiciones operatorias han sido las mismas para todas ellas.

De todas estas líneas se han seleccionado las más sensibles de cada grupo, con objeto de centrar el estudio en una gama más restringida. El registro 20 muestra un estudio comparativo de las intensidades de las cuatro líneas más sensibles de Cu. Se ha realizado con una sensibilidad tal, para que se puedan recoger en él las cuatro líneas con las mismas condiciones operatorias.

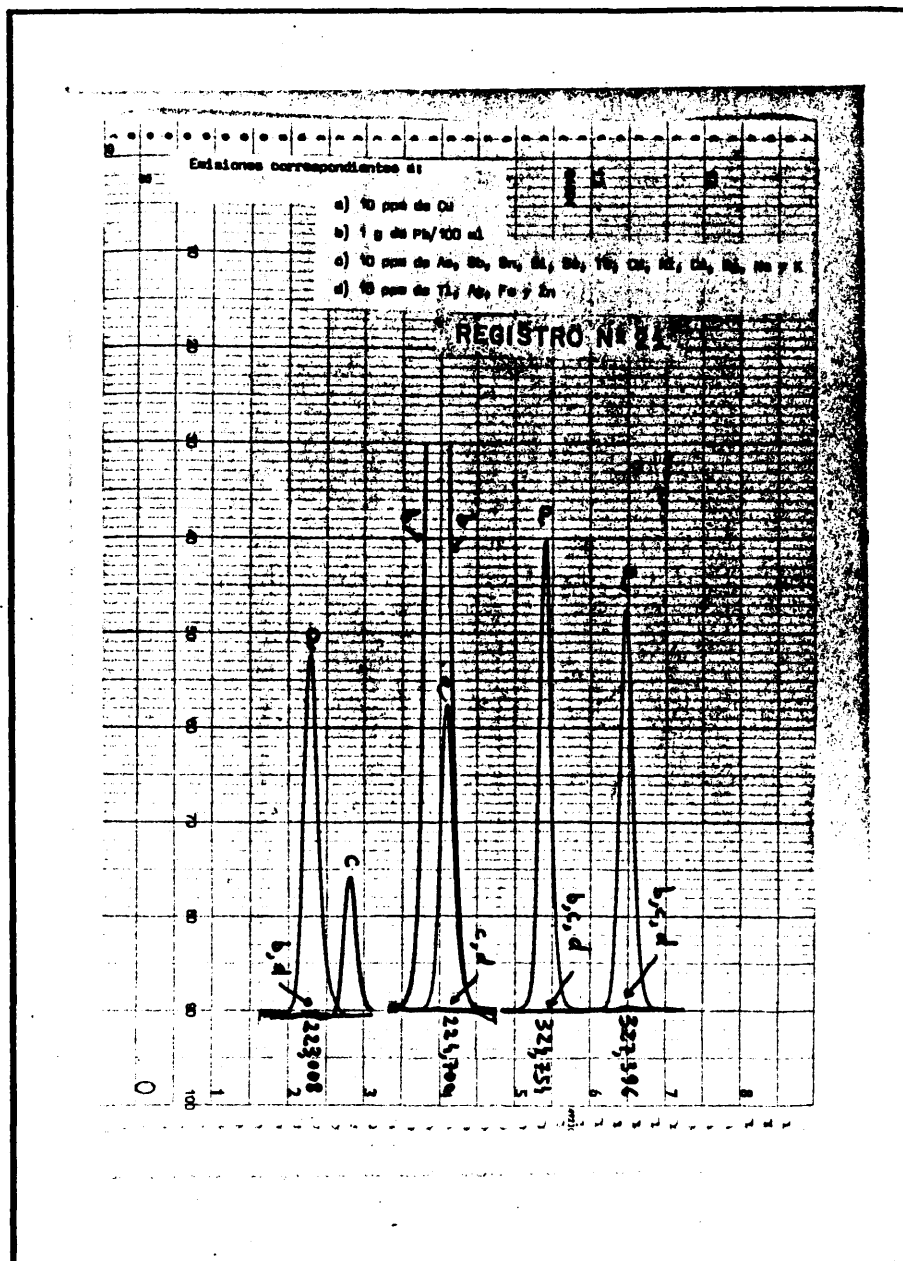
5.10.2 - Estudio de interferencias

En el registro 21 se recogen las emisiones correspondientes a 10 ppm de Cu y a soluciones conteniendo el plomo base y el resto de los elementos posiblemente presentes.

Hay que hacer notar que la sensibilidad con que se han realizado los ensayos correspondientes a las líneas 223,008 nm y 224,700 nm es mayor que la empleada para las líneas 324,754 nm y 327,396 nm.

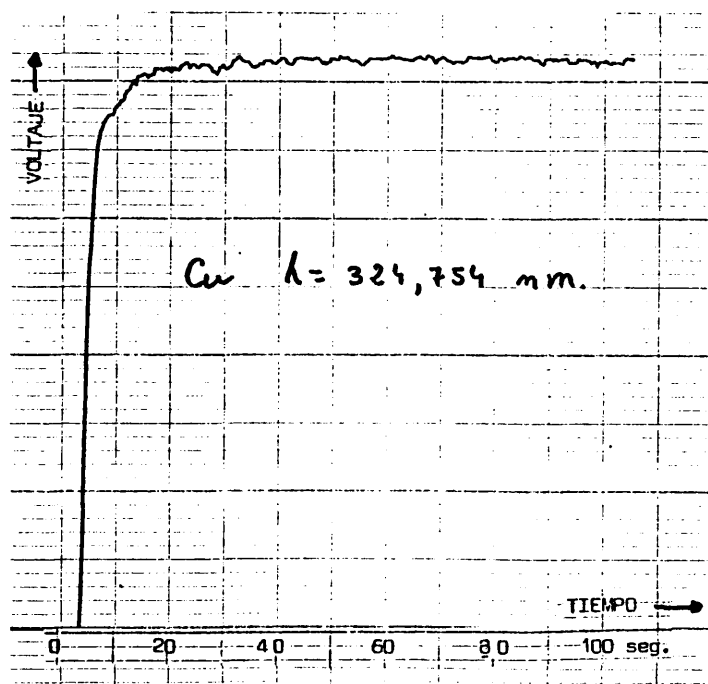
Haciendo un estudio detallado del registro, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- La línea 224,700 nm se encuentra totalmente interferida por el pico de emisión de la línea 224,688 nm de Pb.
- La línea 223,008 nm es de buena sensibilidad, mas puede llegar a estar parcialmente interferida por la 223,037 nm correspondiente al Cd, de manera que, a medida que aumenta el contenido de este elemento, aumenta el grado de influencia para la determinación del Cu.



- Las líneas 324,754 nm y 327,396 nm son de una excelente sensibilidad, presentando un ruido de fondo prácticamente nulo, por lo que las hace idóneas para la determinación del Cu. Para comprobar estas apreciaciones se han perfilado los picos de emisión máxima del Cu en estas dos longitudes de onda y se han efectuado en ellas las medidas correspondientes, confirmándose de una manera cuantitativa lo observado en el registro 21. No obstante, por ser de mejor respuesta la línea 324,754 nm, es la que hemos seleccionado como analítica.

El siguiente registro recoge la emisión instantánea de la línea 324,754, en función del tiempo, y en él puede observarse su estabilidad.



5.10.3 - Límites de detección

Se han calculado los límites de detección, siendo los valores encontrados los siguientes:

Medio	Límite de detección
H ₂ O	0,005 ppm
1 g Pb/100 ml	0,005 ppm
5 g Pb/100 ml	0,01 ppm
Medio SO ₄ ²⁻	0,005 ppm

5.10.4 - Calibración e intervalos de trabajo

Se ha efectuado la calibración, al igual que en los casos anteriores, con un único término, preparando un término "cero" y un punto cualquiera de la curva. El término "cero" se prepara con una solución que contenga 1 ó 5 g de Pb puro, exento de Cu, en 100 ml, y el término de la curva se prepara mediante la adición de las ppm de Cu correspondientes sobre 1 ó 5 g del mismo plomo, en 100 ml.

A la vista de la estabilidad de la respuesta indicada anteriormente y de los límites de detección observados en el apartado anterior, los intervalos de trabajo fijados para la determinación del Cu mediante el empleo de soluciones directas, son los siguientes:

Muestra	ppm de Cu en la muestra
1 g/100 ml	> 0,5
5 g/100 ml	0,2 - 2

En el apéndice I se describe el proceso de enriquecimiento (separación del Pb en forma de sulfato), y se detalla la calibración, indicando los intervalos de trabajo establecidos.

5.11 - Hierro

El hierro es un elemento controlado en los plomos desde hace mucho tiempo. Su contenido en ellos puede variar considerablemente en función del procedimiento de refinado que se haya llevado a cabo.

En el plomo obtenido a partir de un mineral, los métodos de refinado usados para determinadas impurezas (Fe, As, Ag, Cu y Zn), están en caminados preferentemente a disminuir el efecto de dureza que producen en el plomo. Concretamente para el hierro, contenidos superiores a 10 ppm alteran sus propiedades, provocando un endurecimiento en el material.

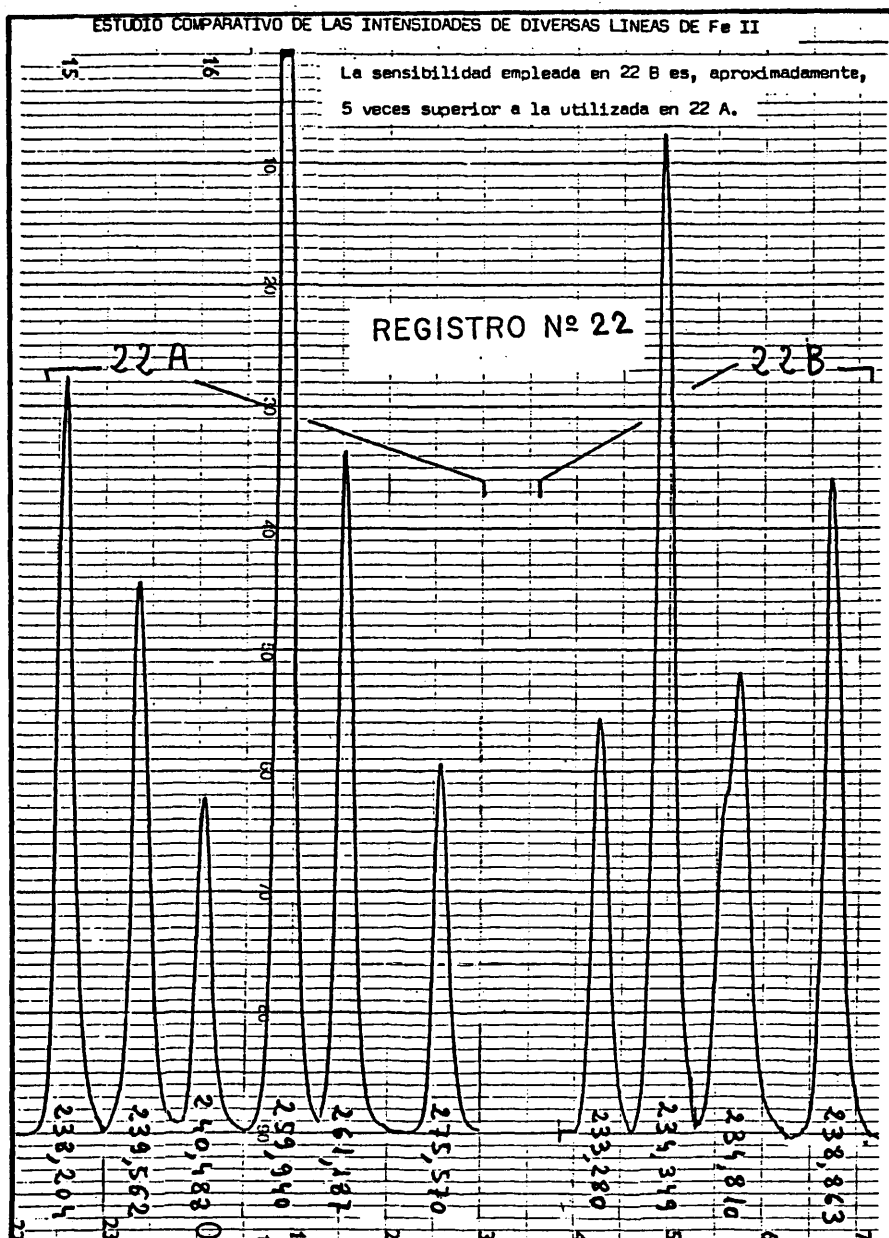
Al igual que en los elementos anteriores, su control analítico se va a centrar en los niveles de concentración establecidos por el Comité Europeo para el Desarrollo del Plomo, que están entre 1 y 100 ppm de Fe.

5.11.1 - Selección de líneas analíticas

Las líneas analíticas consideradas han sido las siguientes:

<u>Fe II (nm)</u>	<u>Fe II (nm)</u>
238,204	233,280
239,562	234,349
240,488	234,810
259,940	238,863
261,187	
275,570	

En el registro 22 aparecen las emisiones correspondientes a 10 ppm de Fe en el entorno de longitudes de onda mencionadas.



Como puede observarse, las líneas más sensibles corresponden al grupo denominado 22 A, ya que la sensibilidad empleada para registrar este grupo de líneas es, aproximadamente, 5 veces inferior que la empleada en realizar el grupo de líneas marcadas con 22 B.

Al ser el espectro de emisión del Fe tan rico en líneas, únicamente hemos centralizado el estudio en las mencionadas, por ser éstas en las que hemos obtenido mejor respuesta para nuestros objetivos.

5.11.2 - Estudio de las interferencias

En el registro 23 se recogen las emisiones correspondientes a 10 ppm de Fe y a soluciones conteniendo el plomo base y el resto de los elementos posiblemente presentes.

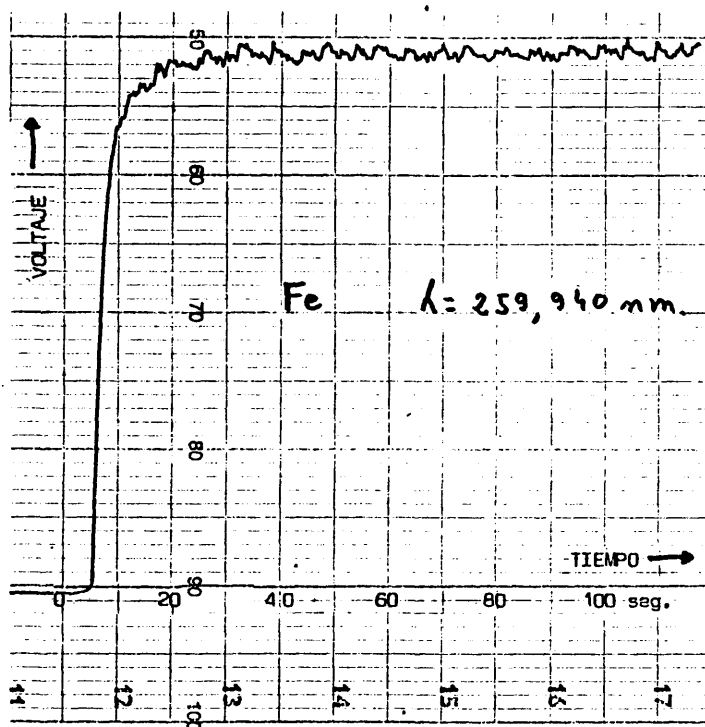
A la vista de este registro, lo primero que se observa es que el estudio de las interferencias lo hemos limitado al conjunto de líneas más sensibles del Fe (grupo 22 A del registro 22). Todas ellas presentan una relación señal/ruido muy buena, además de no mostrar interferencia alguna por parte de todas las soluciones que se han pasado simultáneamente con las 10 ppm de Fe. En principio, cada una de estas líneas es válida para la determinación cuantitativa.

Con objeto de seleccionar la línea de mejor respuesta, se han perfilado los picos de emisión máxima de las líneas: 238,204 nm, 259,940 nm y 261,187 nm, y se han efectuado en ellas las medidas cuantitativas correspondientes, pudiéndose comprobar que las líneas 259,940 nm y 238,204 nm corresponden a una mayor sensibilidad que la 261,187 nm, y entre ellas resultan ser muy similares, por lo que cualquiera de las dos podría ser empleada para el cumplimiento de nuestros objetivos.



Se ha elegido una cualquiera de ellas para la realización de los ensayos, y esta línea ha sido la $\lambda = 259,940 \text{ nm}$.

En el registro adjunto se recoge la estabilidad de la emisión, en función del tiempo, de la línea $259,940 \text{ nm}$.



5.11.3 - Límites de detección

De la misma manera que en todos los elementos anteriores, se han calculado los límites de detección, siendo los valores encontrados los siguientes:

Medio	Límite de detección
H ₂ O	0,005 ppm
1 g Pb/100 ml	0,005 ppm
5 g Pb/100 ml	0,01 ppm
Medio SO ₄ ²⁻	0,005 ppm

5.11.4 - Calibración e intervalos de trabajo

Se ha efectuado la calibración, al igual que en los casos anteriores, con un único término, preparando un término "cero" y un punto cualquiera de la curva. El término "cero" se prepara con una solución que contenga 1 ó 5 g de Pb puro, exento de Fe, en 100 ml, y el término de la curva se prepara mediante la adición de las ppm de Fe correspondientes sobre 1 ó 5 g del mismo plomo, en 100 ml.

Teniendo en cuenta la estabilidad de la respuesta, así como los límites de detección obtenidos en el apartado anterior, los intervalos de trabajo fijados para la determinación del Fe cuando se emplean soluciones directas, son los siguientes:

Muestra	ppm Fe en la muestra
1 g/100 ml	> 0,5
5 g/100 ml	0,2 - 2

En el apéndice I se describe el proceso de enriquecimiento (separación del Pb en forma de sulfato), y se detalla la calibración, indicando los intervalos de trabajo establecidos.

5.12 - Zinc

El contenido de zinc en los plomos se controla sistemáticamente para mejora de su calidad. Los métodos de refinado para la eliminación del zinc se efectúan siempre después de haber sido eliminada la plata. Estos métodos están basados en las propiedades de oxidabilidad de este elemento, mostrando una gran facilidad para la formación de óxidos mixtos.

Contenidos de zinc inferiores a 6 ppm no afectan a la calidad del plomo. Una elevación en el contenido de esta impureza produce una alteración en las propiedades, aumentando su dureza.

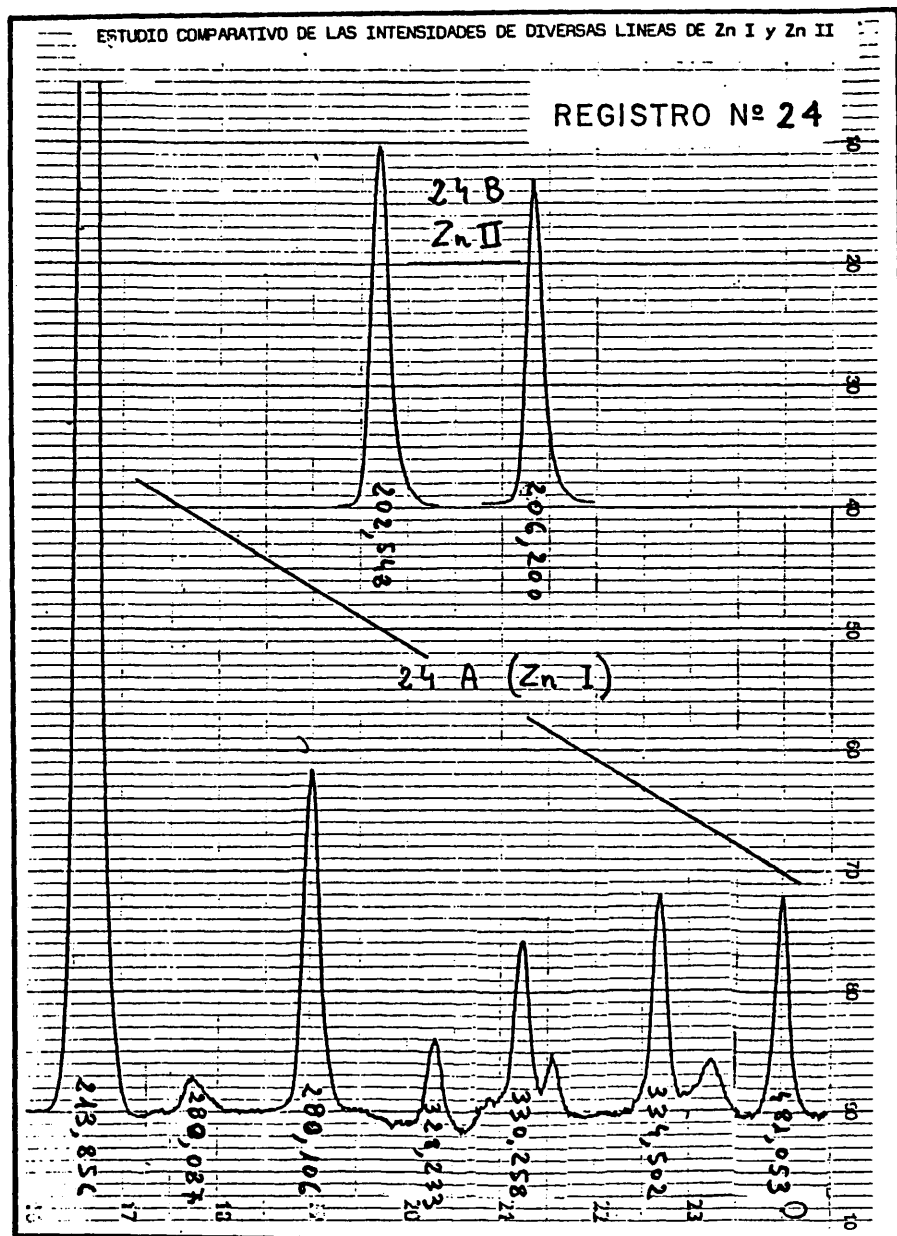
Sin embargo, el Comité Europeo para el Desarrollo del Plomo, tratando de unificar los niveles de concentración determinables para las impurezas en los plomos puros, ha establecido estos límites entre 1 y 100 ppm.

5.12.1 - Selección de líneas analíticas

Se han considerado las siguientes líneas analíticas:

<u>Zn I (nm)</u>	<u>Zn II (nm)</u>
213,856	202,548
280,087	206,200
280,106	
328,233	
330,258	
334,502	
481,053	

En el registro 24 se recogen las emisiones correspondientes a 10 ppm de Zn en el entorno de las citadas longitudes de onda. En él pueden compararse las distintas sensibilidades de dichas líneas, ya que las condiciones operatorias han sido las mismas, tanto en las líneas de Zn I, como en las líneas de Zn II.



Existe, además, otro conjunto de líneas, que no se ha recogido debido a que no se han detectado con estas condiciones de trabajo. Estas líneas son las siguientes:

Zn I (nm)

307,590
330,294
334,557
468,014
472,216

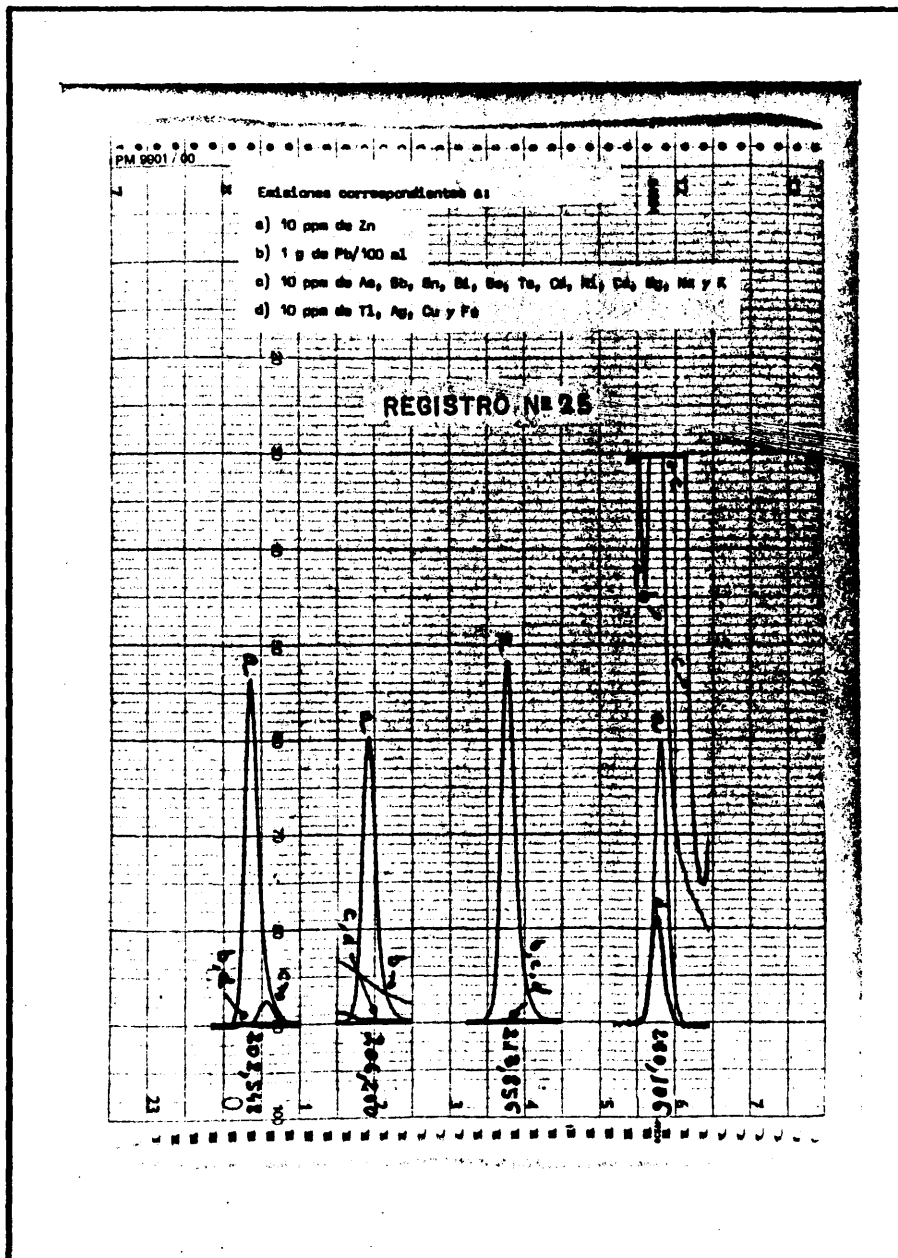
5.12.2 - Estudio de interferencias

En el registro 25 se recogen las emisiones correspondientes a 10 ppm de Zn y a las soluciones que contienen el plomo base y el resto de los posibles elementos presentes. Estas emisiones se han registrado en las líneas de mayor sensibilidad, según se ha podido deducir del registro anterior.

La emisión correspondiente a la línea 213,856 nm se ha registrado con una sensibilidad menor que el resto de las líneas, con objeto de unificar las proporciones del registro.

Haciendo un estudio detallado del mismo, se pueden sacar las siguientes conclusiones:

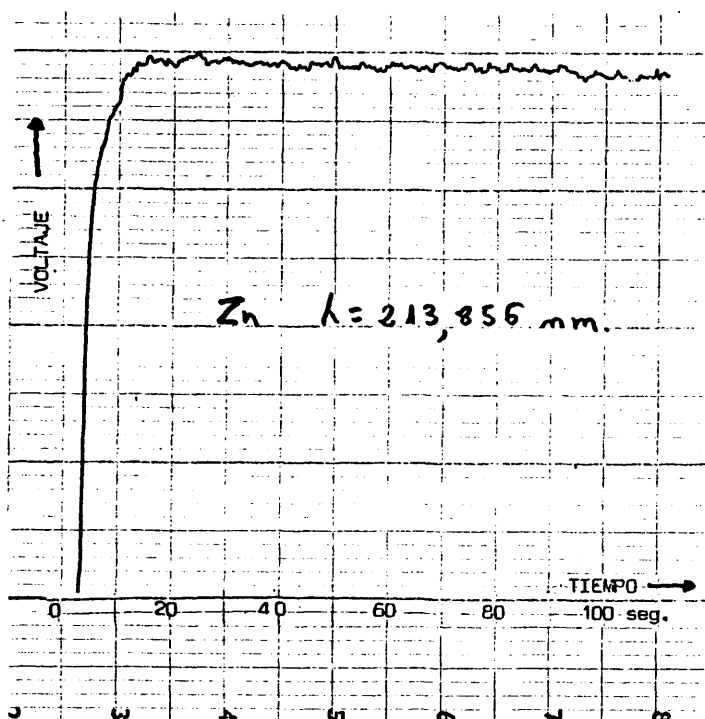
- La línea 202,548 nm presenta una clara interferencia producida por el Ni de la solución c.
- La línea 206,200 nm se ve afectada por el fondo espectral de la solución base de plomo.
- La línea 280,106 nm se muestra totalmente interferida por los fondos de emisión de las soluciones b y c.
- Por último, la línea 213,856 nm es la que se muestra, en principio, con unas buenas características en cuanto a



sensibilidad y ruido de fondo se refiere. Por otra parte, no se ve interferida por los elementos habitualmente presentes en este tipo de materiales.

Para comprobar esta apreciación cualitativa, se ha seleccionado el pico de emisión máxima de esta línea y se han efectuado en ella las medidas cuantitativas de las soluciones correspondientes, que han venido a confirmar todo lo observado gráficamente en el registro 25.

A continuación se muestra la estabilidad de la emisión instantánea, en función del tiempo, de la línea 213,856 nm.



5.12.3 - Límites de detección

Se han fijado los límites de detección de la misma manera que en los casos anteriores, siendo los valores encontrados los siguientes:

Medio	Límite de detección
H ₂ O	0,01 ppm
1 g Pb/100 ml	0,01 ppm
5 g Pb/100 ml	0,02 ppm
Proceso SO ₄ ⁼⁼	0,01 ppm

5.12.4 - Calibración e intervalos de trabajo

La calibración se ha efectuado con un solo término, fijando el término "cero" y un punto de la curva. El término "cero" se prepara con una solución que contenga 1 ó 5 g de un plomo puro, exento de Zn, en 100 ml. El término de la curva se prepara añadiendo las ppm de Zn convenientes sobre 1 ó 5 g del mismo plomo, en 100 ml.

A la vista de los límites de detección del apartado anterior y la estabilidad de la emisión, los intervalos de trabajo fijados para la determinación del Zn cuando se emplean soluciones directas, son los siguientes:

Muestra	ppm Zn en la muestra
1 g/100 ml	> 0,5
5 g/100 ml	0,2 - 2

En el apéndice I se describe el proceso de enriquecimiento (separación del Pb en forma de sulfato), y se detalla la calibración, indicando los intervalos de trabajo establecidos.

P A R T E I V

6 - ESQUEMA GENERAL DEL PROCEDIMIENTO

Con el conjunto de datos experimentales obtenidos en la Parte III de esta memoria, se puede elaborar un esquema que proporcione, de una manera breve y concisa, una visión del conjunto de la metodología desarrollada para la determinación de cada uno de los elementos abordados, dentro de sus concentraciones previsibles.

En dicho esquema, además de la pesada de ensayo y del tratamiento químico más adecuados para los distintos intervalos de concentraciones, se dan los valores establecidos para los diversos parámetros instrumentales.

Los valores establecidos para los parámetros instrumentales son los siguientes:

Frecuencia:	27 Mhz
Potencia:	1000 W
Flujo Ar de nebulización:	0,6 l/min.
Flujo Ar exterior:	15 l/min.
Flujo muestra:	2 ml/min.
Velocidad de barrido:	6 A/min.
Velocidad de registro:	0,5 A/cm
Tiempo de integración:	20 seg.

El detalle de los procedimientos operatorios correspondientes al enriquecimiento de soluciones se describe en el Apéndice I.

ELEMENTO	LONGITUD DE ONDA	PPM EN LA MUESTRA	PESADA DE ENSAYO	PUESTA EN SOLUCION Y TRATAMIENTO
As —	234,984	(
Sn —	303,412	{ > 3 (1 g	(Ataque nítrico-tartárico
Sb —	206,837	{ 1 - 5 (5 g	(y
Se —	196,026	{ 0,1 - 5 (12,5 g	(aforo final a 100 ml.
Te —	214,281	{		(Coprecipitación MnO ₂ y
		{ > 2 (1 g	(aforo final a 25 ml
Bi —	223,061	{ 1 - 5 (5 g	(Ataque nítrico-tartárico
		{		(y
		{ 0,1 - 5 (12,5 g	(aforo final a 100 ml
		{		(Extracción con DOCNa y
		{		(aforo final a 25 ml.
Ag —	328,068	{ > 1 (1 g	(Ataque nítrico-tartárico
		{ 0,4 - 2 (5 g	(y
		{ 0,1 - 2 (12,5 g	(aforo final a 100 ml.
		{		(Extracción con DOCNa y
		{		(aforo final a 25 ml.
Tl —	351,924	{ > 3 (1 g	(Ataque nítrico-tartárico
		{ 1 - 5 (5 g	(y
		{ 0,1 - 5 (12,5 g	(aforo final a 100 ml.
		{		(Cristalización del (NO ₃) ₂ Pb
		{		(y aforo final a 25 ml.
Fe —	259,940	{ > 0,5 (1 g	(Ataque nítrico-tartárico
Cu —	324,754	{ 0,2 - 2 (5 g	(y
Zn —	213,856	{ 0,1 - 2 (12,5 g	(aforo final a 100 ml.
		{		(Precipitación del SO ₄ Pb
		{		(y aforo final a 25 ml.

7 - MUESTRAS DE CONTRASTE Y DESVIACIONES TÍPICAS RELATIVAS

A lo largo del desarrollo de los métodos se han ido realizando las comprobaciones pertinentes, preparando muestras sintéticas mediante la adición de los distintos elementos, a partir de soluciones patrón de los mismos, sobre un plomo exento de dichos elementos.

Al no disponer de muestras de plomos con valores certificados de impurezas, el contraste definitivo se ha llevado a cabo analizando diversas muestras de plomos puros, siguiendo, de una parte, los métodos aprobados en el seno del Subcomité Analítico del Comité Europeo para el Desarrollo del Plomo (estos métodos se esquematizan en el apéndice II) y, de otra, los métodos de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo desarrollados en el presente estudio.

La concordancia encontrada entre resultados ha sido satisfactoria, y las desviaciones típicas relativas halladas para contenidos entre 25 y 100 ppm de los distintos elementos, se dan en el cuadro siguiente. Dichas desviaciones se han calculado a partir de soluciones directas conteniendo 5 g de muestra en 100 ml, ya que de esta manera se obtienen soluciones que contienen ppm de los distintos elementos, en concentraciones comprendidas entre 50 y 100 veces los límites de detección.

Elemento λ nm	ppm en la muestra	ppm en la solución	Valor medio 20 medidas mV	Desviación típica	Desviación típica relativa %
As -234,984	74	3,7	335	3,4	1,0
Sb -206,833	105	5,2	576	3,7	0,65
Sn -303,412	102	5,1	588	3,4	0,60
Bi -223,061	67	3,3	343	2,8	0,80
Se -196,026	48	2,4	260	3,0	1,1
Te -214,281	110	5,5	549	5,4	0,98
Ag -328,068	22	1,1	340	2,1	0,61
Tl -351,924	51	2,5	267	2,0	0,75
Fe -259,940	27	1,3	264	1,8	0,67
Cu -324,754	44	2,2	290	1,8	0,62
Zn -213,856	32	1,6	273	1,9	0,69

8 - DISCUSION GENERAL Y CONCLUSIONES FINALES

El problema que dió origen al presente estudio, es decir, la necesidad de solucionar la situación real del control analítico de los plomos puros, hizo que se pensara en la moderna técnica de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo, para desarrollar unos métodos que respondiesen a dichas necesidades.

Los métodos actualmente utilizados para el análisis de estos materia - les presentan serias limitaciones:

- Los basados en técnicas espectroscópicas de vía sólida plantean el problema de la ineludible necesidad del empleo de muestras patrón pa - ra poder dictaminar un resultado cuantitativo.
- Los basados en técnicas espectrofotocolorimétricas precisan de unas metodologías muy elaboradas y de unas condiciones operatorias muy crí - ticas.
- Los basados en la técnica de absorción atómica con llama adolecen de insuficiente sensibilidad para la determinación de elementos tan fun - damentales como As, Sn, Sb, Se, Te y Bi.

En base a esta problemática, se pensó que el empleo de la técnica de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP), podría solven - tar el problema, dadas sus características de versatilidad, sensibilidad, linealidad, simplicidad de calibración, etc.

Después del estudio realizado y a la vista de los resultados obtenidos, las conclusiones establecidas son las siguientes:

- 1ª) Posibilidad de determinar As, Sb, Sn, Bi, Se, Te y Tl en contenidos superiores a 1 ppm en la muestra, utilizando soluciones directas de la misma.
- 2ª) Posibilidad de determinar Ag a partir de 0,4 ppm, y Fe, Cu y Zn a partir de 0,2 ppm, utilizando así mismo soluciones directas de la muestra.
- 3ª) Posibilidad de determinar contenidos inferiores a los antes indicados, mediante enriquecimiento previo de las soluciones.
- 4ª) Debido a la amplia respuesta lineal de la técnica, no se establece el límite superior de aplicación directa de la misma, ya que cubre ampliamente el intervalo máximo de contenidos de impurezas en los materiales que nos ocupan.
- 5ª) Empleo de un término único de referencia para establecer las gráficas de trabajo de cada elemento.
- 6ª) Los límites de detección y las desviaciones típicas relativas obtenidas para los distintos elementos, muestran las grandes posibilidades de esta técnica en el campo estudiado.
- 7ª) La comprobación de los métodos desarrollados, mediante métodos analíticos perfectamente establecidos en el seno del Comité Europeo para el Desarrollo del Plomo, garantizan la fiabilidad de los mismos.
- 8ª) Mediante los barridos espectrales realizados en los entornos de las longitudes de onda de las diversas líneas analíticas en sayadas, se ha estudiado comparativamente la relación de intensidades de emisión entre las líneas correspondientes a cada elemento.

- 9^a) A través del estudio detallado de interferencias espectrales, tanto de fondo como de posibles elementos presentes en la muestra, dentro de sus concentraciones máximas previsibles, se han establecido las líneas analíticas más idóneas para el análisis de plomos puros. Este estudio es manifiestamente interesante a la hora de establecer un programa analítico en un equipo multicanal que vaya a emplearse en este campo.

APENDICE I

APENDICE I

Como ya se ha indicado en apartados anteriores, pueden presentarse casos especiales en los que interese determinar contenidos de los elementos es tudizados, en unos niveles de concentraciones inferiores a los que se obtienen al aplicar la técnica a soluciones directas de la muestra.

Para poder conseguir unos límites de detección más bajos, es preciso recurrir al empleo de métodos con separaciones previas. De esta manera, al tiempo que se eliminan interferencias que derivan de la matriz y de las propiedades físicas de la solución problema, se consiguen soluciones equivalentes a 50 g muestra/100 ml, con lo cual se pueden alcanzar unos mejores límites de detección o determinar con una mayor exactitud los niveles mínimos de concentración establecidos con los métodos directos.

Al no poder establecer un método único de separación para todos los ele mentos, se ha elaborado un conjunto de métodos analíticos, cada uno de los cuales agrupa a los elementos cuyo comportamiento químico es similar.

Los métodos analíticos tomados como punto de partida son los recogidos en los documentos de trabajo del Subcomité Analítico del Comité Europeo para el Desarrollo del Plomo. Estos métodos han sido convenientemente modificados en su fase final, debido a que las soluciones obtenidas con ellos presen tan unas condiciones físicas (densidad, viscosidad, tensión superficial, etc) que no son las más idóneas para la técnica que nos ocupa.

El conjunto de métodos seleccionados para la separación de los distin - tos elementos del plomo base, constituyen el objeto de este apéndice. Los correspondientes procesos operatorios se describen a continuación.

9 - SEPARACION DEL As, Sb, Sn, Se y Te POR ARRASTRE CON MnO_2

Para la separación de estos elementos se ha seleccionado el método de coprecipitación con bióxido de manganeso, el cual, realizado en las condiciones operatorias que se describen a continuación, proporciona una recuperación cuantitativa de los elementos mencionados, aún cuando se encuentren en los nive - les de ppm.

9.1 - Principio del método

- Ataque nítrico de la muestra
- Coprecipitación del As, Sb, Sn, Se y Te con nitrato de manganeso y permanganato potásico.
- Separación del precipitado y redisolución del mismo con una mezcla nítrico-tartárico-agua oxigenada.
- Medidas cuantitativas a partir de las soluciones así obtenidas.

9.2 - Procedimiento operatorio

Se pesan $12,500 \pm 0,001$ g de la muestra y se introducen en un vaso de 400 ml de capacidad. Se añaden 75 ml de ácido nítrico diluido (1 + 2) y se calienta suavemente hasta que finalice la reacción. A continuación se diluye la solución con agua hasta 250 ml aproximadamente, ajustando el pH a $3 \pm 0,5$ con amoníaco concentrado. Seguidamente se añaden 2 ml de solución acuosa de nitrato de manganeso ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) al 7%, y se calienta hasta la temperatura de ebullición. Se añade en caliente, poco a poco y agitando, 12 ml de permanganato potásico (MnO_4K) 0,1 N, y se mantiene la solución caliente y en reposo durante 1 h y 30', aproximadamente. A continuación se filtra el precipitado obtenido, a través de un filtro de poro fino, lavándolo varias veces con agua caliente.

El precipitado se disuelve con una mezcla formada por:

- 20 ml de agua
- 10 ml de ácido nítrico concentrado
- 4 ml de solución acuosa de ácido tartárico al 25%
- 2 ml de agua oxigenada de 110 volúmenes

Para realizar esta operación, se abre el papel de filtro sobre el vaso en el que se efectuó la precipitación, y se arrastra el precipitado con la mezcla anterior, añadida mediante un cuentagotas. Se completa el lavado del filtro con un poco de agua, y la solución así obtenida se hierve para expulsar el exceso de agua oxigenada, y se concentra convenientemente con el fin de aforarla a 25 ml, con agua.

9.3 - Ensayo en blanco

Simultáneamente con las muestras problema se efectúa un ensayo en blanco, empleando los mismos reactivos y siguiendo todo el proceso operatorio, pero sin la muestra.

9.4 - Selección de líneas analíticas

Teniendo en cuenta el estudio descrito en la Parte III de esta memoria, referente a la selección de las líneas analíticas y al estudio de las interferencias, las líneas analíticas utilizadas, en el caso de realizar la separación previa de estos elementos, son las siguientes:

- As 234,984 nm
- Sb 231,147 nm
- Sn 303,412 nm
- Se 196,026 nm
- Te 214,281 nm

Como puede observarse, en el caso del Sb se ha seleccionado la línea 231,147 nm, en lugar de la 206,833 nm (que corresponde a la empleada en el caso del análisis de soluciones directas). Dicha elección se ha hecho en base a que su sensibilidad es mayor (registro 3) y a que en el proceso de separación desarrollado (apartado 9.2), el Ni (elemento interferente en esta longitud de onda cuando se encuentra en concentraciones superiores a 25 ppm (registro 5)), no se halla presente en la solución de ensayo.

Se ha comprobado mediante medidas cuantitativas que la recuperación de estos elementos es total, y la representación gráfica de esta comprobación se recoge en el registro 26. En él se puede observar también el elevado fondo espectral presentado por las soluciones resultantes del proceso de separación.

9.5 - Calibración e intervalos de trabajo

La calibración se efectúa, al igual que se indicó en los apartados correspondientes de la Parte III, mediante un término "cero" y un término conteniendo una determinada cantidad del elemento considerado.

El término "cero" se prepara igual que el ensayo en blanco (apartado 9.3), pudiendo emplearse indistintamente, siempre y cuando no haya habido un cambio en la calidad de los reactivos. El término de referencia se prepara añadiendo una determinada cantidad de los elementos citados sobre una solución base preparada en iguales condiciones que el término "cero". Las cantidades añadidas de los elementos se eligen convenientemente en función de los contenidos a analizar.

De acuerdo con los límites de detección calculados en la Parte III de esta memoria, los intervalos de trabajo establecidos, realizando el proceso de separación previa descrito, se fijan a partir de 0,1 ppm para cada uno de los elementos mencionados.

10 - SEPARACION DE Bi y Ag EN FORMA DE DIETILDI-
TIOCARBAMATOS CON TETRACLORURO DE CARBONO

El método seleccionado para la separación de estos elementos ha sido el de su extracción en forma de dietilditiocarbamatatos, ya que de esta forma su separación es cuantitativa, incluso en los bajos niveles que nos ocupan.

10.1 - Principio del método

- Ataque nítrico de la muestra
- Formación de los dietilditiocarbamatatos de Bi y Ag a pH = 7
- Extracción de los mismos con tetracoloruro de carbono
- Paso del Bi y de la Ag a medio nítrico, mediante tratamiento de la fase orgánica con dicho ácido.
- Medidas cuantitativas a partir de las soluciones así obtenidas

10.2 - Procedimiento operatorio

Se pesan $12,500 \pm 0,001$ g de la muestra y se introducen en un vaso de 250 ml de capacidad. Se añaden 50 ml de ácido nítrico diluido (1 + 4) y se calienta suavemente para favorecer la disolución. Si aparecen cristales de $Pb(NO_3)_2$, se diluye la solución convenientemente, con agua. Se deja enfriar dicha solución, se añaden 0,5 g de urea y se hierve durante 3 minutos. Se enfría de nuevo, se añaden 18 g de AEDT (Titriplex II) y se diluye con agua hasta un volumen aproximado de 150 ml. A continua-
ción se ajusta el pH de la solución a $7 \pm 0,1$ con amoníaco con-
centrado, utilizando pH-metro. Dado que se produce una reacción
exotérmica, es preciso ir enfriando la solución a la temperatura
ambiente para que la medida del pH sea correcta.

La solución así obtenida se transfiere cuantitativamente a un embudo de decantación de 250 ml de capacidad, se añaden 5 ml de solución acuosa de dietilditioicarbamato sódico al 0,25% y 20 ml de tetracloruro de carbono. Se agita durante 2 minutos y se dejan separar las dos fases. Se recoge la fase orgánica conteniendo los dietilditioicarbamatos de Ag y Bi, en un vaso de 250 ml de capacidad. El proceso completo de extracción se repite cuatro veces y se reúnen los respectivos extractos orgánicos con el obtenido en primer lugar. A dichos extractos se les añade 20 ml de ácido nítrico diluido (1 + 1) y se hierve suavemente hasta completa desaparición de la fase orgánica. La solución nítrica resultante se concentra convenientemente para poder aforarla, una vez fría, a 25 ml, con agua.

10.3 - Ensayo en blanco

Simultáneamente con las muestras problema se efectúa un ensayo en blanco, empleando los mismos reactivos y siguiendo todo el proceso operativo, pero sin muestra.

10.4 - Selección de líneas analíticas

Teniendo en cuenta el estudio descrito en la Parte III de esta memoria, referente a la selección de líneas analíticas y al estudio de interferencias, las líneas analíticas utilizadas, en el caso de realizar la extracción previa de estos elementos, son las mismas que las empleadas cuando se determinan a partir de soluciones directas de las muestras.

Dichas líneas son:

- Bi 223,061 nm
- Ag 328,068 nm

Se ha comprobado mediante medidas cuantitativas que la recuperación de estos elementos es total, y la representación gráfica de esta comprobación se recoge en el registro 27.

10.5 - Calibración e intervalos de trabajo

La calibración se efectúa, al igual que se indicó en los apartados correspondientes de la Parte III, mediante un término "cero" y un término de referencia conteniendo una determinada cantidad de los elementos considerados.

El término "cero", en este caso concreto, no precisa ninguna preparación especial, ya que, como puede observarse en el registro 27, el fondo espectral del término extraído y del término teórico coinciden.

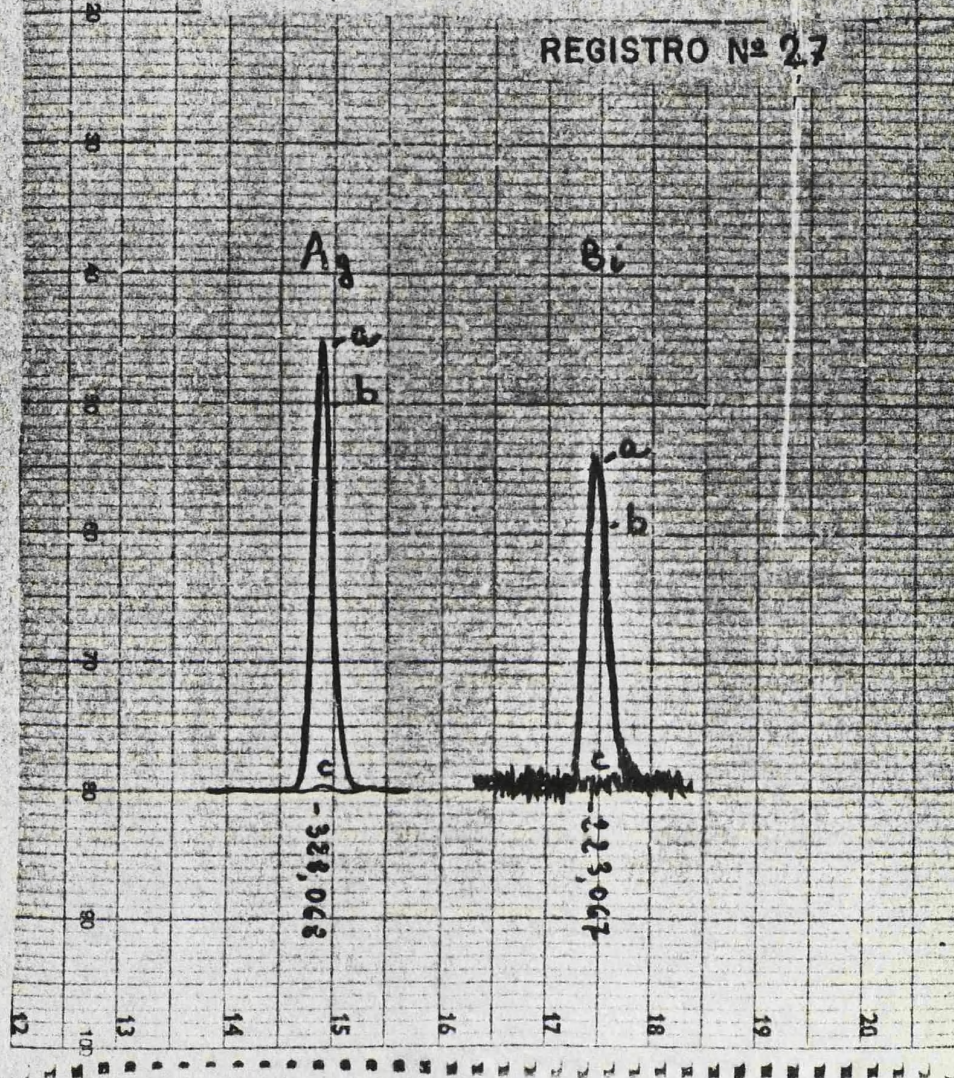
Consecuentemente, como término "cero" puede emplearse agua destilada y, como término de referencia, soluciones débilmente nítricas que contengan unas determinadas cantidades de los elementos Bi y Ag. Las cantidades de estos elementos se eligen convenientemente en función de los contenidos a analizar.

De acuerdo con los límites de detección ya calculados en los apartados 5.5.3 y 5.9.3, los intervalos de trabajo, realizando el proceso de separación previa, se fijan a partir de 0,1 ppm para cada uno de los elementos mencionados.

SEPARACION DE: Ag y Bi con DDT y Cl_2C

- a) 2,5 ppm de Ag y Bi en medio nítrico
- b) 2,5 ppm de Ag y Bi previa extracción con DDT y Cl_2C
- c) Fondo correspondiente a los reactivos que intervienen en el proceso de extracción

REGISTRO Nº 27



11 - SEPARACION DEL TL MEDIANTE CRISTALIZACION DEL PLOMO BASE EN FORMA DE NITRATO DE PLOMO

Mediante la cristalización del plomo base, en forma de nitrato, se consigue una separación cuantitativa del talio presente en la muestra, siendo éste el método seleccionado para aislar dicho elemento.

11.1 - Principio del método

- Ataque nítrico de la muestra
- Cristalización del plomo en forma de nitrato
- Medidas cuantitativas a partir de la solución resultante

11.2 - Procedimiento operatorio

Se pesan $12,500 \pm 0,001$ g de la muestra y se introducen en un vaso de 250 ml de capacidad. Se añaden 125 ml de ácido nítrico diluido (1 + 3) y se calienta suavemente para favorecer la disolución. Seguidamente se evapora la solución hasta un volumen de unos 5 ml, operando a una temperatura constante de, aproximadamente, 60° C. Se enfría la solución a la temperatura ambiente y se transfiere el líquido sobrenadante a un vaso de 50 ml. El nitrato de plomo cristalizado se trata en frío con 12,5 ml de ácido nítrico diluido (1 + 3), se decanta de nuevo y se une la solución a la decantada en primer lugar. Este tratamiento se repite una vez más. Los líquidos reunidos se concentran hasta un volumen de, aproximadamente, 10 ml, y se aforan a 25 ml con agua.

11.3 - Ensayo en blanco

Simultáneamente con las muestras problema se efectúa un ensayo en blanco, empleando los mismos reactivos y siguiendo todo el proceso operatorio, pero sin muestra.

11.4 - Selección de líneas analíticas

De acuerdo con el estudio realizado en la Parte III, referente a intensidades e interferencias de las líneas analíticas, la línea seleccionada para la determinación del Tl es la misma que para el caso de efectuar su determinación a partir de soluciones directas. Dicha línea es la 351,924 nm.

Mediante medidas cuantitativas se ha comprobado que la recuperación de este elemento es total, siguiendo el proceso descrito, y la representación gráfica de esta recuperación se recoge en el registro 28. En este mismo registro se puede apreciar el descenso sufrido por el fondo espectral debido a la presencia del ácido nítrico, efecto que hay que tener presente en el momento de efectuar la calibración.

11.5 - Calibración e intervalos de trabajo

La calibración se efectúa, al igual que se indicó en el apartado correspondiente de la Parte III, mediante un término "cero" y un término de referencia conteniendo una determinada cantidad de Tl.

El término "cero" se prepara igual que el ensayo en blanco (apartado 11.3), pudiendo emplearse indistintamente, siempre y cuando no haya habido un cambio en la calidad de los reactivos. El término de referencia se prepara añadiendo una determinada cantidad del elemento citado, sobre una solución base preparada en iguales condiciones que el término "cero". La cantidad de Tl añadida se elige convenientemente en función del contenido a analizar.

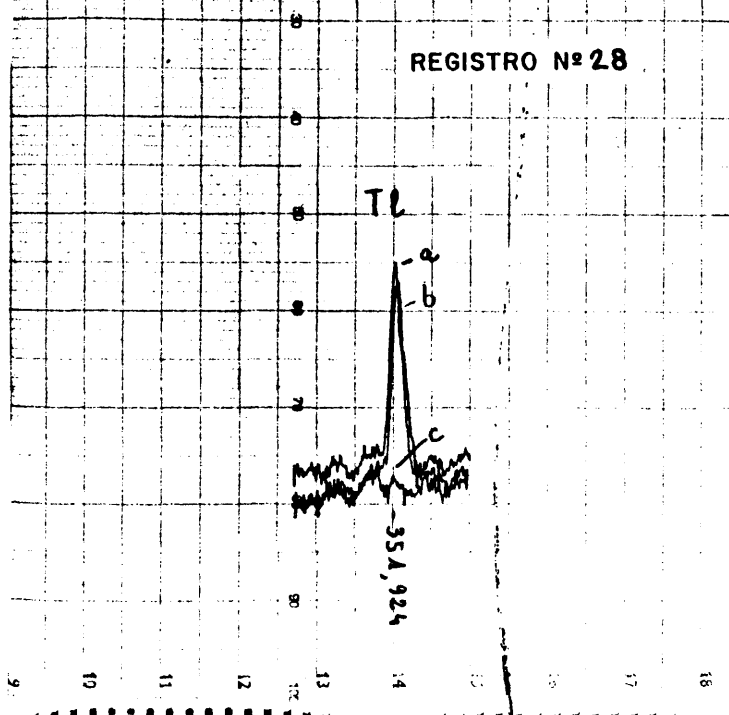
De acuerdo con los límites de detección calculados en la Parte III de esta memoria, los intervalos de trabajo establecidos realizando el proceso de separación previa descrito, se fijan a partir de 0,1 ppm.

Philips PM 9901 / 00

SEPARACION DEL Tl POR CRISTALIZACION DEL Pb BASE EN FORMA DE NITRATO

- a) 2,5 ppm de Tl en medio nítrico
- b) 2,5 ppm de Tl separadas del Pb base por cristalización de éste en forma de nitrato
- c) Fondo correspondiente a los reactivos que intervienen en el proceso operatorio

REGISTRO N° 28



12 - SEPARACION DE Fe, Cu y Zn POR PRECIPITACION DEL PLOMO BASE EN FORMA DE SULFATO

Mediante la precipitación del plomo base, en forma de sulfato, se consigue la separación cuantitativa de Fe, Cu y Zn en los bajos niveles que nos ocupan.

12.1 - Principio del método

- Ataque nítrico de la muestra
- Precipitación y separación, por filtración, del sulfato de plomo.
- Medidas cuantitativas a partir de las soluciones resultantes

12.2 - Principio del método

Se pesan $12,500 \pm 0,001$ g de la muestra y se introducen en un vaso de 250 ml de capacidad. Se añaden 50 ml de agua y 20 ml de ácido nítrico concentrado y se calienta suavemente para favorecer la reacción. Se hierve para eliminar los vapores nitrosos, se deja enfriar la solución y se diluye con, aproximadamente, 40 ml de agua. Seguidamente se añaden 7 ml de ácido sulfúrico diluido (1 + 1) y se hierve durante unos minutos, agitando convenientemente para evitar las proyecciones. Se enfría y se filtra el precipitado de sulfato de plomo, empleando papel de poro fino y lavando varias veces con agua. Se concentran el filtrado y las aguas de lavado hasta, aproximadamente, 10 ml, y se afora a 25 ml, con agua.

12.3 - Ensayo en blanco

Simultáneamente con las muestras problema se efectúa un ensayo en blanco, empleando los mismos reactivos y siguiendo todo el proceso operatorio, pero sin muestra.

12.4 - Selección de líneas analíticas

De acuerdo con los estudios realizados en la Parte III de esta memoria, relativa a la selección de líneas analíticas, se han seleccionado, para la determinación de estos elementos previa separación del plomo en forma de sulfato, las mismas líneas que las utilizadas en el caso de efectuar su determinación a partir de soluciones directas de la muestra.

Dichas líneas son:

- Fe 259,940 nm
- Cu 324,754 nm
- Zn 213,856 nm

Se ha comprobado mediante medidas cuantitativas que la recuperación de estos elementos es total, siguiendo el proceso operatorio descrito en el apartado 12.2. La comprobación gráfica de esta recuperación se recoge en el registro 29.

12.5 - Calibración e intervalos de trabajo

La calibración se efectúa, al igual que se indicó en los demás apartados, mediante un término "cero" y un término de referencia con teniendo una determinada cantidad de los elementos considerados.

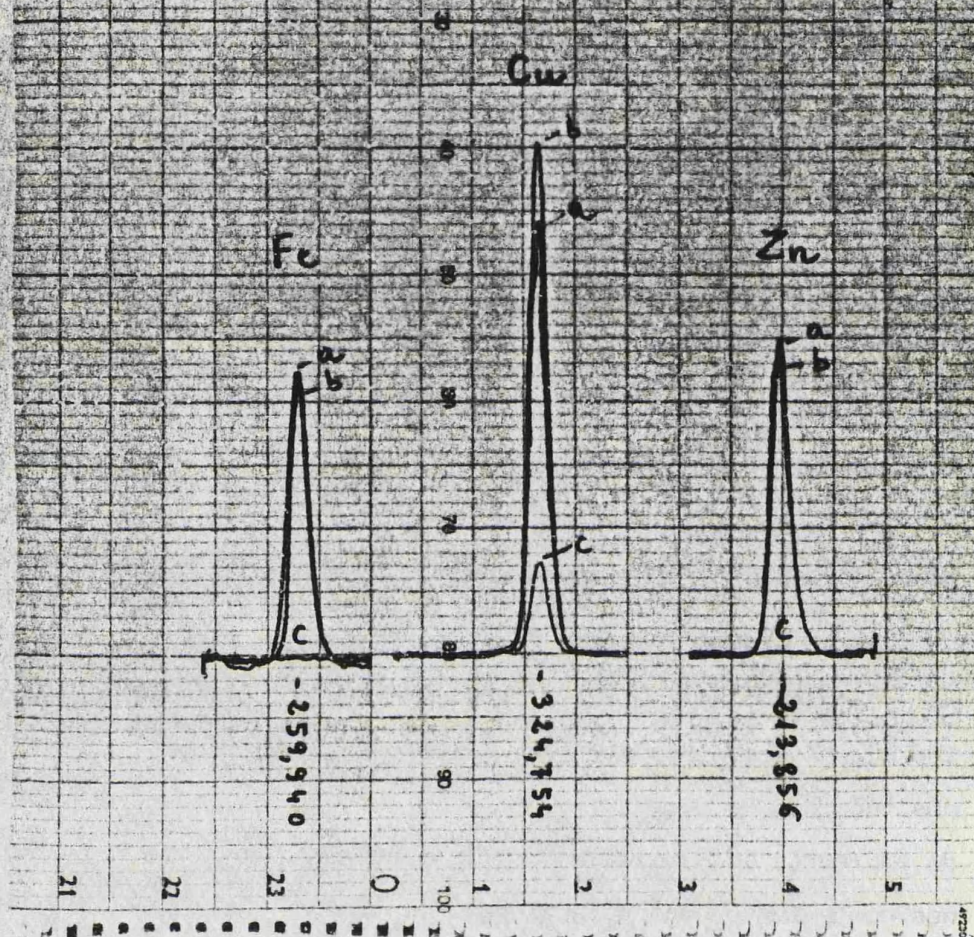
El término "cero", en este caso concreto, no precisa de ninguna preparación especial, ya que, como puede observarse en el registro 29, el fondo espectral de los términos extraídos y de los térmi nos teóricos, coinciden. Consecuentemente, como término "cero" pue de emplearse agua destilada, y, como término de referencia, solucio nes conteniendo unas determinadas cantidades de Fe, Cu y Zn. Las cantidades de los elementos se eligen convenientemente en función de los contenidos a analizar.

Philips PM 9901 / 00

SEPARACION DE Fe, Cu y Zn POR PRECIPITACION DEL Pb BASE EN FORMA DE SULFATO

- a) 2,5 ppm de Fe, Cu y Zn en medio nítrico
- b) 2,5 ppm de Fe, Cu y Zn separadas del Pb base por precipitación de éste en forma de sulfato.
- c) Fondo correspondiente a los reactivos que intervienen en el proceso de precipitación.

REGISTRO Nº 29



De acuerdo con los límites de detección ya calculados en los apartados correspondientes (5.10.3, 5.11.3 y 5.12.3), los intervalos de trabajo, realizando el proceso de separación previa, se fijan a partir de 0,1 ppm para cada uno de los mencionados elementos.

146

APENDICE II

APENDICE II

Como ya se ha indicado a lo largo de esta memoria, los trabajos y las inquietudes compartidas con los miembros del Comité Europeo para el Desarrollo del Plomo (ELDC), son los que han motivado la realización de este estudio.

Los métodos empleados para la comprobación de los aquí desarrollados, son los aprobados en el Subcomité Analítico del mencionado Comité, después de haber sido minuciosamente estudiados y ensayados por los miembros que lo integran (53).

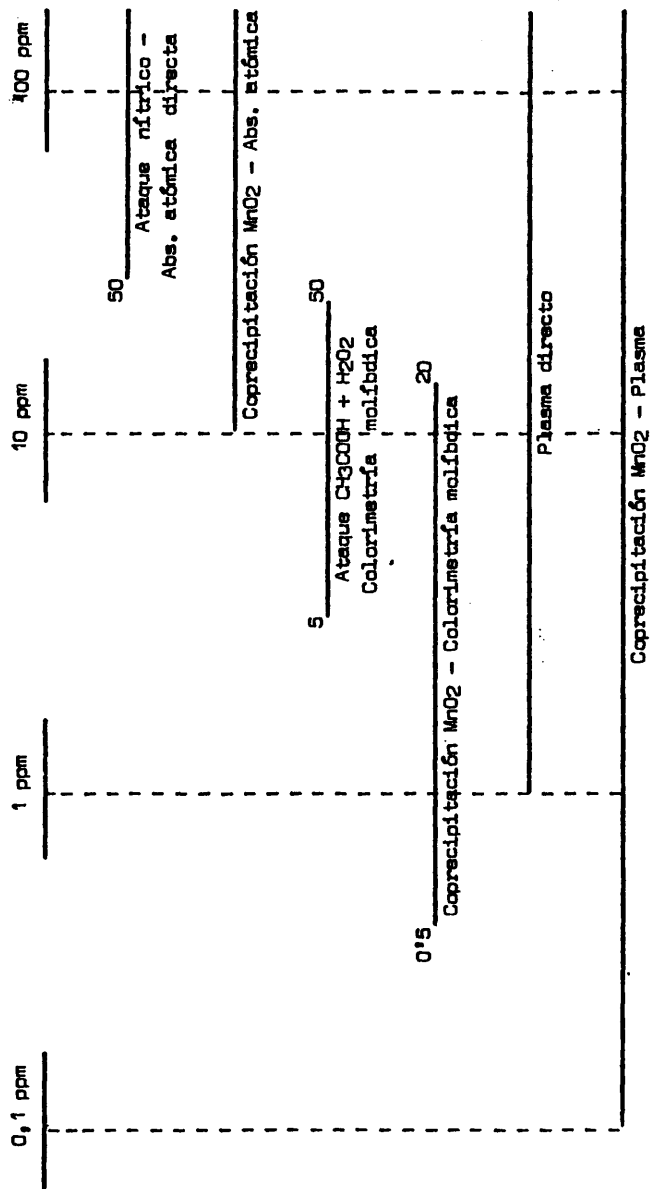
En los cuadros siguientes se esquematiza, para cada elemento, la relación de métodos de que se dispone, incluyendo los que se han desarrollado para el presente trabajo. Se pretende con ello mostrar un estudio comparativo de las posibilidades que presenta cada elemento con cada uno de los métodos aplicables para su determinación.

Para la determinación de plata y de talio, los únicos métodos aprobados por el referido Comité son los de absorción atómica directa, a partir de 2 y 10 ppm, respectivamente, y, para el caso de la determinación de selenio y telurio, no se dispone aún de métodos definitivos dentro de dicho organismo.

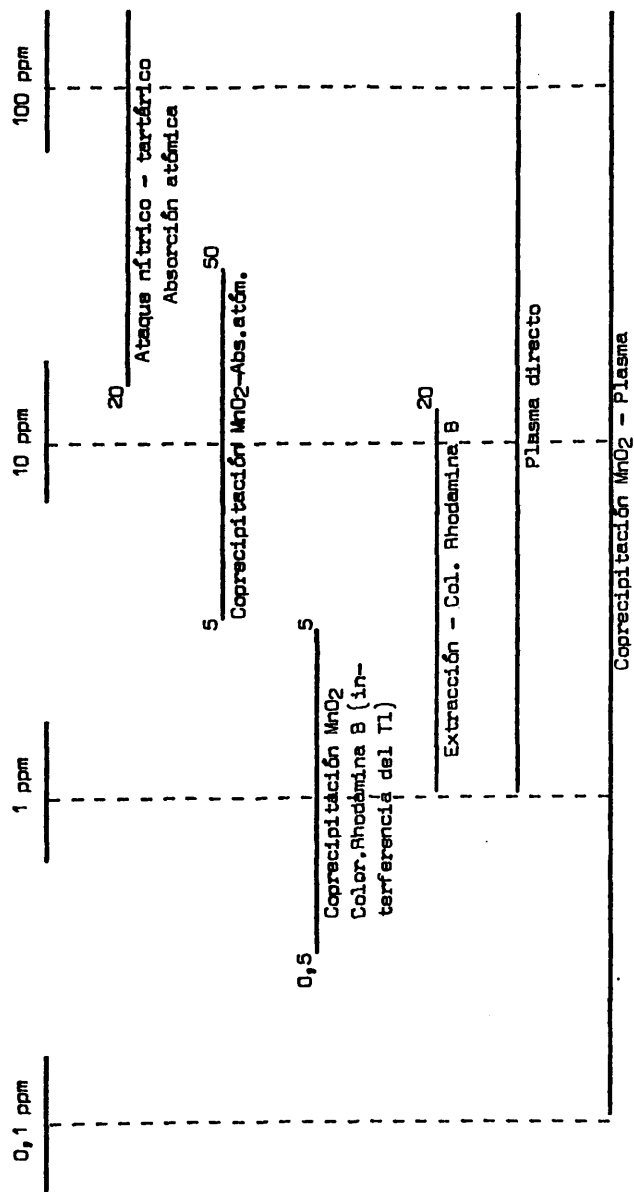
13 - ESQUEMAS COMPARATIVOS DE LOS METODOS CONSIDERADOS PARA CADA ELEMENTO

Se han tenido en cuenta los métodos basados en las técnicas de absorción atómica y absorción molecular, frente a los desarrollados por emisión con fuente de plasma generado por inducción.

ARSENICO

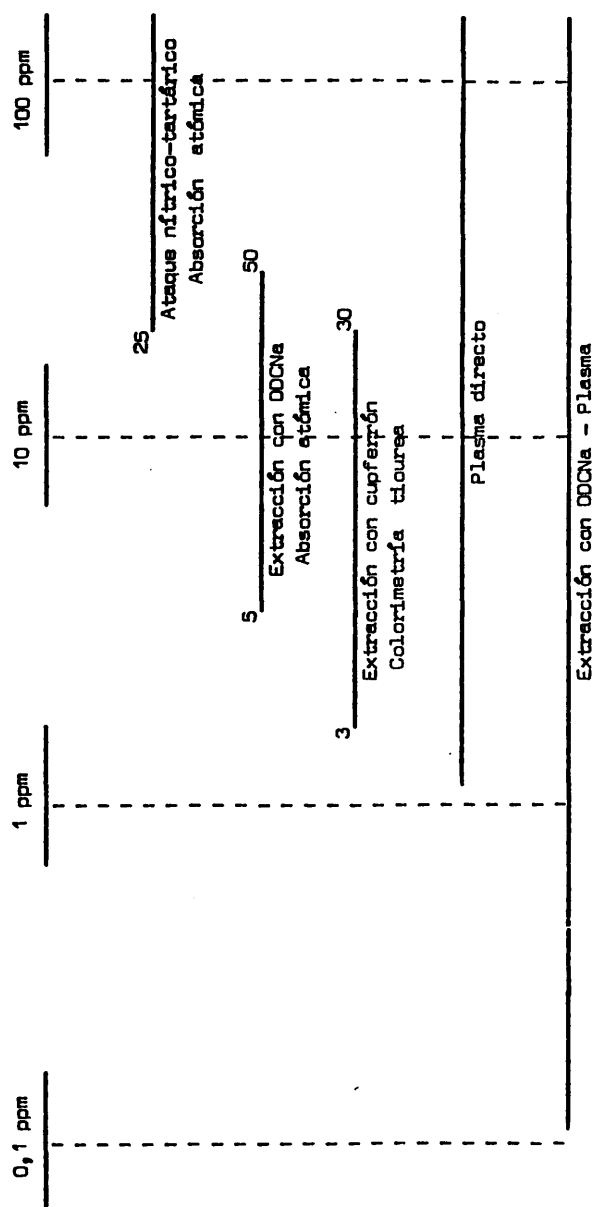


ANTIMONIO

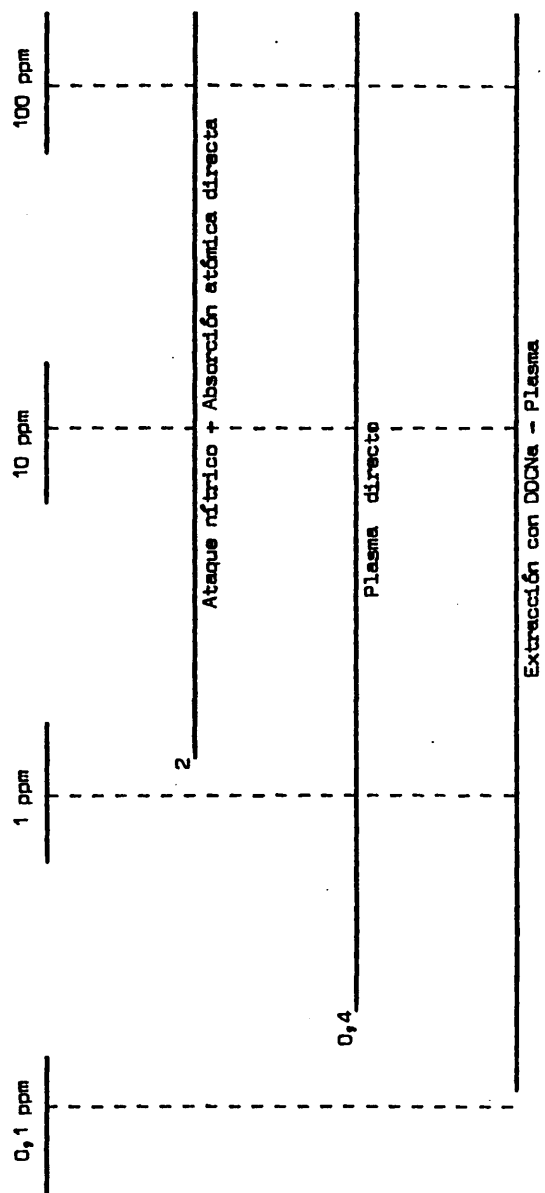


EST AÑO[illegible]

B I S M U T O



PLATA



TALIO

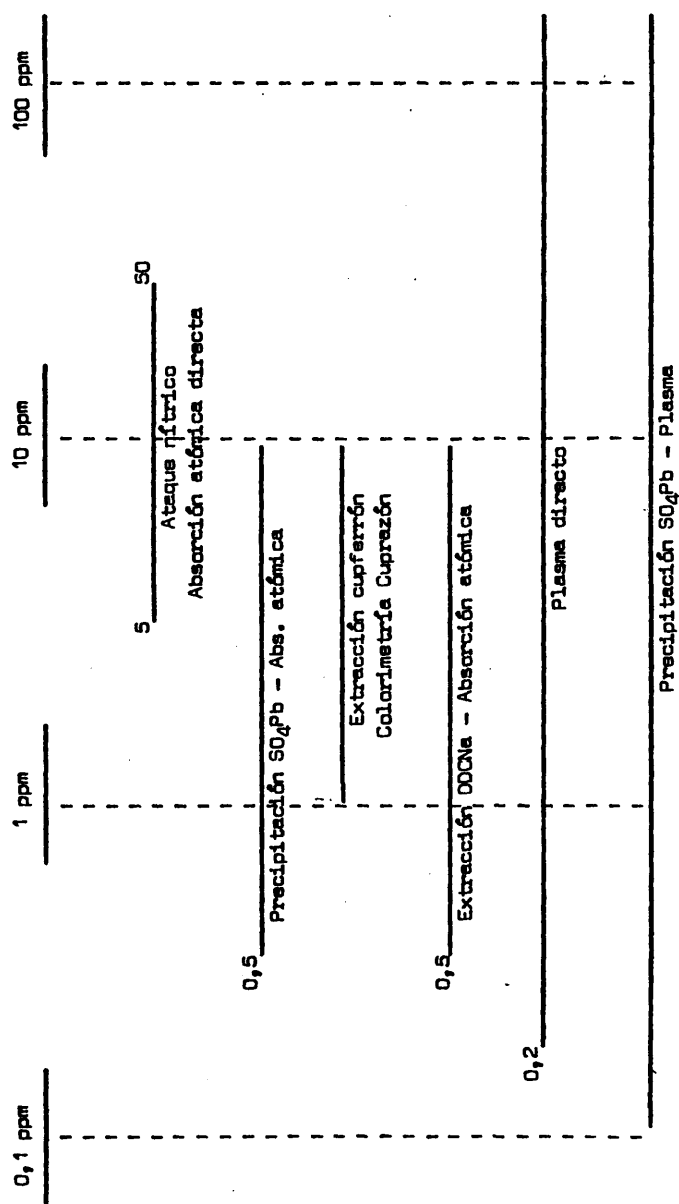
Diagram illustrating the chromatographic separation of lead compounds. The x-axis represents concentration in ppm, with markers at 0,1 ppm, 1 ppm, 10 ppm, and 100 ppm. The y-axis represents the detector response.

The chromatogram shows four distinct peaks, each labeled with a chemical process:

- Ataque nítrico**: The first peak, appearing at a low concentration (near 0,1 ppm).
- Absorción atómica directa**: The second peak, appearing at a slightly higher concentration (near 1 ppm).
- Plasma directo**: The third peak, appearing at a concentration around 10 ppm.
- Cristalización (ND₃)₂Pb - Plasma**: The fourth peak, appearing at the highest concentration (near 100 ppm).

The peaks are separated, indicating that the chromatographic method can distinguish between these different lead compounds.

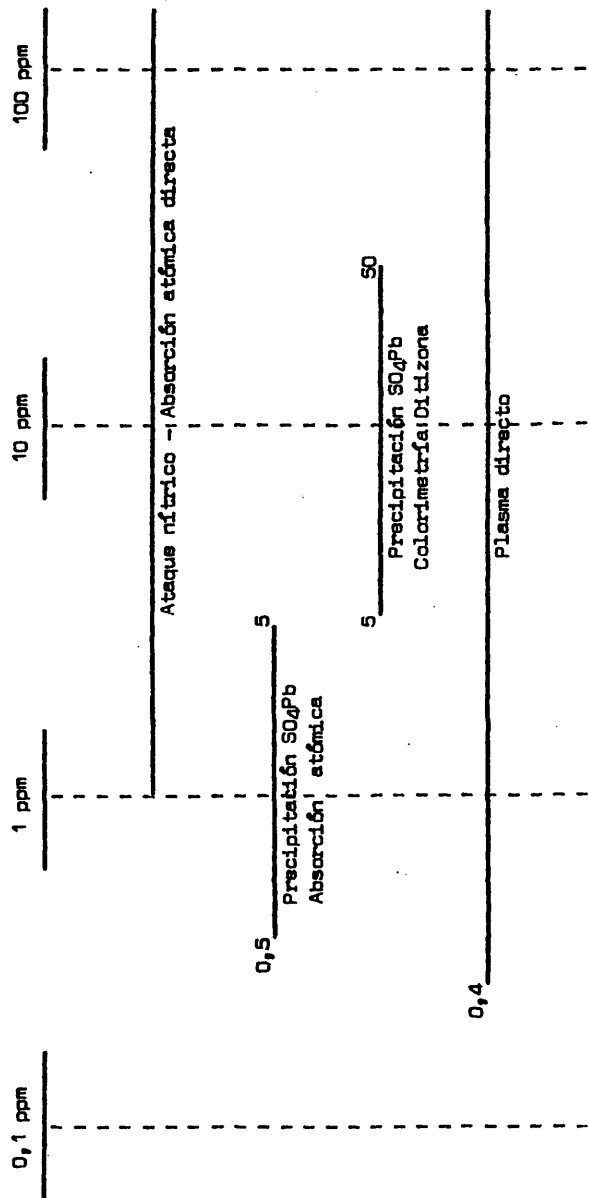
C O B R E



H I E R R O

0,1 ppm	1 ppm	10 ppm	100 ppm
			Ataque nítrico - Abs.atóm.directa
	Precipitación SO_4Pb Absorción atómica		
	5		
		Precipitación SO_4Pb Colorimetría Ortófenantrolina	50
0,2		Plasma directo	
			Precipitación SO_4Pb - Plasma

Z I N C



BIBLIOGRAFIA

- 1 - ASTM B-29-55 (Reaprobada 1971).
- 2 - BS - 3909 (1965).
- 3 - UNI - 3165 (1951).
- 4 - DIN - 1719 (1963).
- 5 - UNE - 37201 (1977).
- 6 - GREENFIELD, S.; JONES, I. LL. y BERRY, C. T.; Analyst, 89; 713 (1964).
- 7 - MERMET, J. M.; ICP Inform. Newslet., 2; 70 (1976).
- 8 - MERMET, J. M. y TRASSY, C.; Appl. Spectroscopy, 37; 237 (1977).
- 9 - SOUILLIART, J. C. y ROBIN, J.; Analisis, 1; 427 (1972).
- 10 - ABDALLAH, M. H.; DIEMIASZONEK, R.; MERMET, J. M. y ROBIN, J.; Anal. Chim. Acta, 84; 271 (1976).
- 11 - FASSEL, V. A.; XVI Colloquium Spectroscopicum Internationale, Heidelberg (1971); Plenary Lectures and Reports; A. Hilger, London; 63 (1972).
- 12 - ROBIN, J.; 3^e Congrès Int. Spectrom. Absorpt. et Fluoresc. Atomiques, Paris (1971); Méthodes Physiques d'Analyse (n^o special); 3 (1971).
- 13 - FASSEL, V. A. y KNISELEY, R. N.; Anal. Chem., 46; 1110 A y 1155 A (1974).
- 14 - BOUMANS, P. W. J. M. y DE BOER, F. J.; Spectrochim. Acta, 27 B; 391 (1972).
- 15 - BOUMANS, P. W. J. M. y DE BOER, F. J.; Spectrochim. Acta, 30 B; 309 (1975).
- 16 - BOUMANS, P. W. J. M. y DE BOER, F. J.; Proc. Anal. Div. Chem. Soc., 12; 140 (1975).
- 17 - BOUMANS, P. W. J. M.; XX Colloquium Spectroscopicum Internationale et 7th International Conference Atomic Spectroscopy, Praha (1977); ICP Inform. Newslet., 3; 71, 145 y 173 (1977).
- 18 - GREENFIELD, S.; JONES, I. LL. y SMITH, P. B.; Anal. Chim. Acta, 74; 225 (1975).
- 19 - GREENFIELD, S.; MCGEACHIN, H. y SMITH, P. B.; Talanta, 23; 1 (1976).

- 20 - KIRKBRIGHT, G. F.; Proc. Anal. Div. Chem. Soc., 12; 8 (1975).
- 21 - ALDER, J. F. y MERMET, J. M.; Spectrochim. Acta, 28 B; 421 (1973).
- 22 - BUTLER, C. C.; KNISELEY, R. N. y FASSEL, V. A.; Anal. Chem., 47 ; 825 (1975).
- 23 - ABDALLAH, M. H.; MERMET, J. M. y ROBIN, J.; Annual Meeting FACSS, XIX Colloquium Spectroscopicum Internationale and Vith International Conference Atomic Spectroscopy, Philadelphia (1976); Abstracts; 22 (1976).
- 24 - SCHLEICHER, R. G. y BARNES, R. M.; 2nd FACSS Meeting, Indianapolis (1975); ICP Inform. Newslet., 1; 53 (1975).
- 25 - KNISELEY, R. N.; AMENSON, H. y FASSEL, V. A.; Appl. Spectrosc., 28; 285 (1974).
- 26 - DEFERRARI, R.; ICP Inform. Newslet., 1; 39 (1975).
- 27 - BOUMANS, P. W. J. M.; Mikrochim. Acta, 1; 389 (1978).
- 28 - OHLS, K.; ICP Inform. Newslet., 2; 357 (1977).
- 29 - DAWSON, J. B.; Editor: Annual Reports on Analytical Atomic Spectroscopy, 7; (1977).
- 30 - MORRISON, G. H.; XX Colloquium Spectroscopicum Internationale et 7th International Conference Atomic Spectroscopy, Praha (1977); ICP Inform. Newslet., 3; 165 (1977).
- 31 - FASSEL, V. A.; Pure Appl. Chem., 49; 1533 (1977).
- 32 - BARNES, R. M.; Editor: ICP Inform. Newslet., University of Massachu - setts, Department of Chemistry; Amherst, Mass. 01002.
- 33 - BATES, P. J.; JORDON, B. y THOMPSON, G. R.; ICP Inform. Newslet., 4; 14 (1978).
- 34 - MERMET, J. M.; JAROSZ, J. y ROBIN, J.; XVII Colloquium Spectroscopi - cum Internationale, Firenze, Acta 1; 101 (1973).
- 35 - KORBBLUM, G. R. y DE GALAN, L.; Spectrochim. Acta, 32 B; 71 (1977).
- 36 - MERMET, J. M. y TRASSY, C.; Rev. Phys. Appl., 12; 1219 (1977).
- 37 - GREENFIELD, S.; MC GEACHIM, H. y SMITH, P. B.; Talanta, 22; 1 (1975).
- 38 - ROBIN, J.; Analysis, 6; 89 (1978).
- 39 - BOUMANS, P. W. J. M.; ICP Inform. Newslet., 5; 181 (1979).
- 40 - MERMET, J. M.; C. R. Acad. Sci., Paris, 281; B 273 (1975).

- 41 - ABDALLAH, M. H.; MERMET, J. M. y TRASSY, C.; Anal. Chim. Acta, 87; 329 (1976).
- 42 - MERMET, J. M. y ROBIN, J.; Anal. Chim. Acta, 75; 271 (1975).
- 43 - LARSON, G. F.; FASSEL, V. A. y WINGE, R. K.; Appl. Spectrosc., 30; 384 (1976).
- 44 - ICP Inform. Newslet., 5; 418 (1980).
- 45 - ICP Inform. Newslet., 3; 445 (1978).
- 46 - WINGE, R. K.; ICP Inform. Newslet., 3; 134 (1977)
- 47 - ABERCROMBIE, F. N.; Pittsburgh Conference; ICP Inform. Newslet., 1; 229 (1976).
- 48 - BAUMANS, P. W. J. M.; ICP Inform. Newslet., 1; 68 (1975).
- 49 - SOUILLIART, J. C. y ROBIN, J. P.; Analisis, 1; 427 (1972).
- 50 - MIT Wavelength Tables; The Technology, New York (1952).
- 51 - Q-24 Espektrum; Jana (1958).
- 52 - KROONER WADER; Line Interference Emission Spectrographic Analysis; Elsevier Publishing Company (1963).
- 53 - Métodos de analisis de plomo puro; Subcomité Analítico del Comité Europeo para Desarrollo del Plomo (ELDC).

- - - - - o o o - - - - -

